MICROPOLUENTES EMERGENTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Organizadores

Alex Filipe Ramos de Sousa
Aline Aparecida dos Santos Silva
Bárbara Franca dos Santos
Karina Esther Vasquez Sanjuan
Keivison Almeida Monteiro
Víctor Gerardo Petro Hernàndez

Editora Poisson

Alex Filipe Ramos de Sousa
Aline Aparecida dos Santos Silva
Bárbara Franca dos Santos
Karina Esther Vasquez Sanjuan
Keivison Almeida Monteiro
Víctor Gerardo Petro Hernàndez
(Organizadores)

Micropoluentes emergentes em ambientes aquáticos

1ª Edição

Belo Horizonte

Editora Poisson

2023

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
Msc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dra. Suelânia Cristina Gonzaga de Figueiredo - Instituto Metropolitano de Ensino-IME
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M636
Micropoluentes emergentes em ambientes aquáticos /Organização: Alex Filipe Ramos de Sousa, Aline Aparecida dos Santos Silva, Bárbara Franca dos Santos, Karina Esther Vasquez Sanjuanm, Keivison Almeida Monteiro, Víctor Gerardo Petro Hernàndez
Belo Horizonte - MG: Poisson, 2023

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-311-9
DOI: 10.36229/978-65-5866-311-9
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Meio ambiente 2. Micropoluentes. I. SOUSA, Alex Filipe Ramos de II. SILVA, Aline Aparecida dos Santos, III. SANTOS, Bárbara Franca dos IV. SANJUANM, Karina Esther Vasquez V. MONTEIRO, Keivison Almeida VI. Hernàndez VII. PETRO, Víctor Gerardo VIII. Título

CDD-333.72

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

www.poisson.com.br

Organizadores

Keivison Almeida Monteiro

Graduado em Engenharia Civil pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA no ano de 2021, Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho e Engenharia de Produção pela Faculdade Única de Ipatinga – FUNIP no ano de 2021, Mestre em Engenharia Civil (área Engenharia Sanitária e Ambiental) pela Universidade Federal de Viçosa – UFV no ano de 2023, atualmente especializando em Gestão e Docência Universitária pela Faculdade Única de Ipatinga – FUNIP e doutorando em Engenharia Civil (área Engenharia Sanitária e Ambiental) pela Universidade Federal de Viçosa – UFV e integrante do grupo de pesquisa em nanomateriais e química ambiental- LANAQUA da Universidade Federal de Viçosa – UFV. Com experiencia na área de tratamento de efluentes, beneficiamento de resíduos sanitários e toxicologia aquática.

Víctor Gerardo Petro Hernández

Graduado em Medicina Veterinária e Zootecnia pela Universidade de Córdoba - Colômbia no ano 2015, Mestre em Ciência Animal pela Universidade Federal de Goiás em Goiânia - Brasil no ano 2018, atualmente é Estudante de Doutorado em Medicina Veterinária na Universidade Federal de Viçosa - Brasil e Professor no Curso de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de Santander Campus Valledupar em Colômbia e na Escola de Ciências Agrícolas, Pecuárias e do Meio Ambiente – ECAPMA da Universidade Nacional Aberta e a Distância no Centro Valledupar em Colômbia. Com experiência na área de Patologia Clínica e Parasitologia Veterinária.

Organizadores

Aline Aparecida dos Santos Silva

Mestre pelo programa Multicêntrico em Química de Minas Gerais, UFV- Campus Viçosa/MG. Especialista em Docência na Educação Básica e Educação Especial pelo IFMG - Campus Avançado Arcos e Especialista em Docência na Educação Profissional e Tecnológico pela Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais- Campus de Rio Pomba. Licenciada em Química pela Universidade Federal de Viçosa. Licenciada em Matemática pela Universidade de Franca (UNIFRAN). Participou do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) e de iniciação científica durante a graduação. Atuou como analista de laboratório na Indústria, no SAAE de Viçosa - MG, SAAE de Senador Firmino - MG e professora de Química da Secretaria de Educação do Estado de Minas Gerais (SEE/MG).

Karina Esther Vasquez Sanjuan

Estudante de Doutorado em Engenharia Civil (área Sanitária e Ambiental) na Universidade Universidade Federal de Viçosa (em andamento), possui Mestrado em Engenharia Civil (área Sanitária e ambiental) pela Universidade Federal de Viçosa (2017), graduação em Engenharia Química pela Universidad Nacional de Colombia (2010). Atua, principalmente, nos seguintes temas: tratamento e qualidade da água para consumo humano, caracterização e tratamento de efluentes e ecotoxicologia.

Organizadores

Alex Filipe Ramos de Sousa

Graduado em Ciências Biológicas pela Universidade do Estado de Minas Gerais - UEMG (2017). Mestre em Biologia Animal pela Universidade Federal de Viçosa - UFV (2021), e atualmente doutorando em Medicina Veterinária pela mesma instituição. Especialização em andamento em Agroecologia pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais - IFMG, Campus Rio Pomba. Possui experiência nas áreas de morfofisiologia animal com ênfase no sistema digestivo, toxicologia, ecotoxicologia e agroecologia.

Bárbara Franca dos Santos

Engenheira ambiental e civil, graduada pela Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG). Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC Minas). Mestra em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) na área de Engenharia Ambiental e Sanitária.

Prefácio

Os micropoluentes emergentes compreendem uma gama de substâncias com características peculiares que os tornam ambientalmente importantes devido ao seu uso e contaminação. Tais substâncias contaminam o ambiente por múltiplas vias, como despejos industriais, excreções humanas e animais, lixiviação de resíduos sólidos entre outros, e apresentam preocupação ambiental devido à sua persistência no ambiente onde são descartadas;

A presença desses micropoluentes nos ambientes aquáticos, mesmo em baixas concentrações, acarreta uma série de impactos negativos, como a ausência de penetração da luz solar, o aumento da demanda química de oxigênio, a desregulação do ecossistema aquático e da cadeia trófica, entre outros. Essas substâncias persistentes afetam severamente os organismos aquáticos, levando a efeitos mutagênicos, carcinogênicos e genotóxicos, ocasionando o desequilíbrio da fauna aquática. Diante disso, são necessários tratamentos eficientes para a remoção, degradação, mineralização ou metabolização desses micropoluentes antes de serem descartados nos corpos receptores.

Esta obra está dividida em capítulos. O primeiro trás abordagem sobre a definição, classificação, contaminação, legislação vigente, efeitos ecotoxicológicos e processos de remoção dos corantes têxteis. O segundo refere-se à definição, classificação, aplicação, efeitos ecotoxicológicos, legislação vigente e processos de remoção de surfactantes. O terceiro aborda a definição, classificação, ocorrência ambiental e efeitos adversos em organismos expostos a anti-inflamatórios não esteroidais. O último refere-se aos danos causados por exposição a antibióticos em organismos aquáticos não-alvos.

Keivison Almeida Monteiro

SUMÁRIO

Capítulo 1: Classificação, efeitos ecotoxicológicos aquáticos e remoção dos corantes têxteis 09

Keivison Almeida Monteiro, Karina Esther Vasquez Sanjuan, Aline Aparecida dos Santos Silva, Víctor Gerardo Petro Hernández, Alex Filipe Ramos de Sousa, Bárbara Franca dos Santos

DOI: 10.36229/978-65-5866-311-9.CAP.01

Capítulo 2: Ecotoxicologia aquática dos surfactantes no contexto dos efluentes da indústria de cosméticos 47

Bárbara Franca dos Santos, Keivison Almeida Monteiro, Alex Filipe Ramos de Sousa, Karina Esther Vasquez Sanjuan, Aline Aparecida dos Santos Silva, Víctor Gerardo Petro Hernández

DOI: 10.36229/978-65-5866-311-9.CAP.02

Capítulo 3: Anti-inflamatórios não esteroides no ambiente aquático..... 67

Keivison Almeida Monteiro, Karina Esther Vasquez Sanjuan, Aline Aparecida dos Santos Silva, Víctor Gerardo Petro Hernández, Alex Filipe Ramos de Sousa, Bárbara Franca dos Santos

DOI: 10.36229/978-65-5866-311-9.CAP.03

Capítulo 4: Identificação de biomarcadores de danos após exposições a antibióticos em organismos aquáticos não-alvo 84

Keivison Almeida Monteiro, Karina Esther Vasquez Sanjuan, Aline Aparecida dos Santos Silva, Víctor Gerardo Petro Hernández, Alex Filipe Ramos de Sousa, Bárbara Franca dos Santos

DOI: 10.36229/978-65-5866-311-9.CAP.04

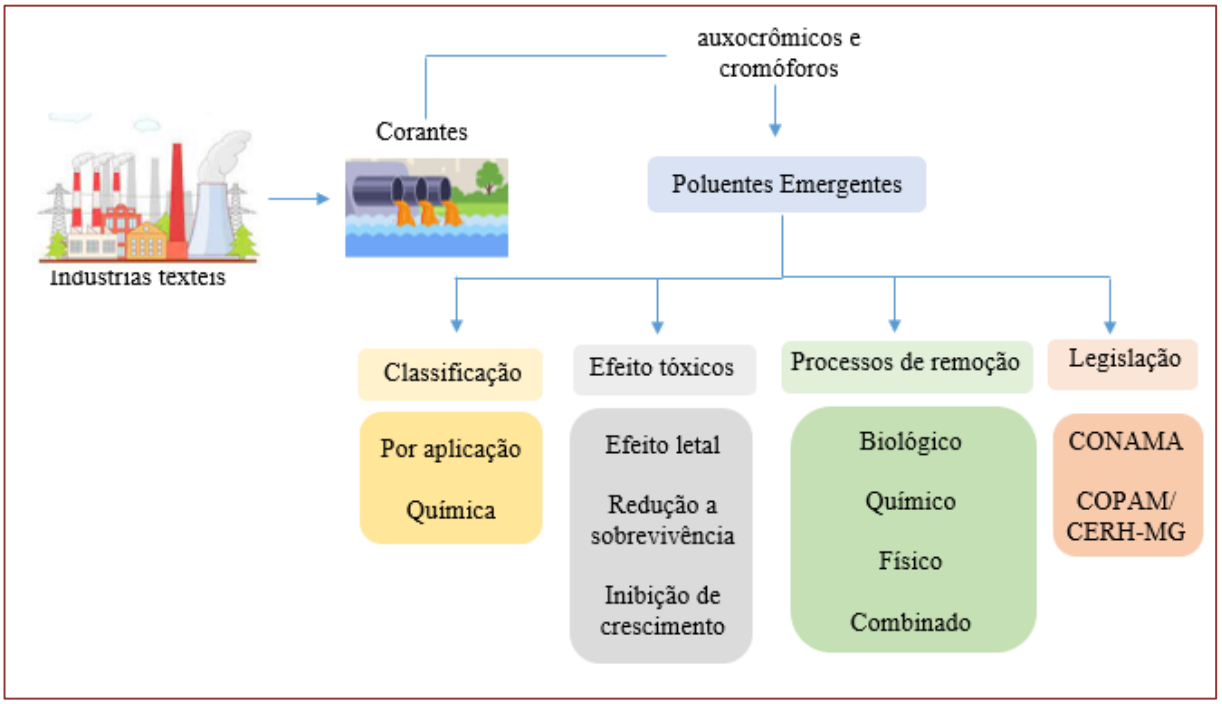
Capítulo 1

Classificação, efeitos ecotoxicológicos aquáticos e remoção dos corantes têxteis

Keivison Almeida Monteiro
Karina Esther Vasquez Sanjuan
Aline Aparecida dos Santos Silva
Víctor Gerardo Petro Hernández
Alex Filipe Ramos de Sousa
Bárbara Franca dos Santos

Resumo: A contaminação do ambiente aquático por corantes têxteis é um problema sério pois afeta toda a cadeia trófica desse ecossistema. Assim, sua classificação, efeito tóxico ao ambiente aquático, processos de remoção e legislações brasileiras foram estudadas nesta revisão. Esses corantes são usados majoritariamente na indústria têxtil principalmente na etapa de estampagem e são classificados quanto a sua química e aplicação industrial. Os corantes têxteis são considerados micropoluentes emergentes, persistentes e visíveis no ambiente aquático em baixas concentrações. Essas moléculas quando descartadas nos efluentes sem tratamento diminui a qualidade da água principalmente pela ausência de penetração da luz solar e aumento da demanda bioquímica de oxigênio. Aos organismos aquáticos os corantes se acumulam e biotransformam causando efeitos tóxicos como carcinogenicidade, mutagenicidade e genotoxicidade. Diante de tais efeitos adversos essas moléculas necessitam serem removidas, degradadas e/ou mineralizadas; para isso processos químicos, físicos e biológicos são aplicados com elevada eficiência de remoção, mas recentemente os métodos combinados tem se destacado por combinar processos que sanam as desvantagens uns dos outros, mostrando-se promissores a aplicabilidade industrial. Em última análise, a legislação do Brasil e do estado de Minas Gerais, requerem a ausência de corantes por fontes antrópicas em efluentes que desaguem em águas doces de classe 2 e 3.

Palavras-Chave: Efluentes têxteis; tratamentos combinados; avaliação de toxicidade; fauna e flora aquática.



1. INTRODUÇÃO

Os corantes têxteis são usados no acabamento têxtil para pigmentação e estampagem de materiais têxteis naturais, sintéticos, artificiais e mistos, como lã, seda, náilon, poliéster, acrílico, poliacetato e poliuretano são numerosos e podem chegar a 100.000 tipos no mercado da qual a produção anual mundial é de cerca de 700.000 toneladas (SAHOO; PRAKASH e KUMA, 2018; BERRADI et al., 2019). Essa elevada utilização de corantes gera grandes volumes de efluentes coloridos, causando desperdícios de até 280.000 toneladas de tintas ao ano, que quando descartadas sem o devido tratamento causam efeitos diretos não desprezíveis na fauna e flora aquática e saúde humana. (FAZAL et al., 2018; BERRADI et al., 2019).

A presença de corantes têxteis nos efluentes causa principalmente a diminuição da penetração da luz levando ao aumento da demanda bioquímica de oxigênio e, portanto, prejudicando as atividades fotossintéticas da flora aquática, afetando assim a fonte de alimentos dos organismos aquáticos levando a um desequilíbrio ao ecossistema. Além disso, os corantes quando absorvidos ou metabolizados pelos organismos aquáticos dos diferentes níveis tróficos gera efeitos mutagênicos, carcinogênicos e genotóxicos necessitando assim serem removidos, degradados ou metabolizados antes de serem descartados nos corpos receptores.

Devido à alta estabilidade e complexidade das moléculas dos corantes têxteis sua biodegradabilidade é muito baixa e o tratamento de efluentes contendo essas moléculas é complexa. As técnicas convencionais de tratamento como o processo biológico se mostram eficiente para a degradação dos corantes têxteis, porém requer um consórcio de microrganismos alvo além de tempos de retenção hidráulica longo, em contra partida. Os processos físicos e químicos apresentam alta eficiência em curta duração do processo, porém muitas desses tem um custo de operação elevado. Os processos combinados emergem-se na atualidade como uma forma de suprir as desvantagens dos processos

isolados e fornecer um efluente com excelentes padrões de lançamento (SAMASAMI et al., 2020).

2. METODOLOGIA

O presente capítulo foi realizado por meio da seleção e análise da literatura científica considerando os seguintes critérios:

I. **Banco de coleta de dados relevantes**: os recursos bibliométricos utilizados foram o Science Direct e Scielo e portais governamentais para a recuperação de artigos, capítulos de livros e legislações;

II. **Período de publicação:** as publicações coletadas foram do ano de 2005 até 2021. A maioria das referências são dos anos entre 2017- 2021, representando 55% da bibliográfica consultada.

III. **Palavras-chave relevantes:** as principais palavras chaves utilizadas em diversas combinações foram “corantes têxteis”, “ecotoxicológia aquática” e “remoção”;

IV. **Seleção das referências com base na análise do conteúdo:** após a eliminação dos artigos referentes a outros tipos de corantes e outros efeitos ecotoxicológicos, os artigos e capítulos de livros restantes foram analisados em sua extensão.

Os estudos apresentados neste trabalho fornecem uma visão geral referente à classificação, efeitos ecotoxicológicos aquáticos, legislações vigentes brasileiras e do Estado de Minas Gerais que tratam de corantes e processos de remoção dos corantes têxteis, permitindo assim o entendimento do impacto que estes poluentes causam ao meio aquático e os principais processos de remoção.

3. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS

Os corantes podem ser definidos como substâncias orgânicas que absorvem radiação luminosa do espectro visível e em seguida reflete ou dispersam essas radiações, que por sua vez, causa o tingimento do material de forma sustentável, ou seja, os corantes são compostos que aderem à superfície do material a ser tingido para transmitir uma cor (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021; LIM et al., 2010; AHMAD et al., 2015).

Entretanto é importante esclarecer a diferenciação entre corantes e pigmentos, onde o primeiro são formulações de pigmentos ou corantes unitários, compostos solúveis e coloridos, em que, sua estrutura química pré-define suas propriedades de cor e tem por propriedades de aplicação colorir substratos pelos quais o corante tem afinidade como por exemplo tecidos, couro, alimentos e outros. Já os pigmentos, são agentes de coloração coloridos, incolores ou fluorescentes que geralmente são sólidos finamente divididos e insolúveis em um meio incorporado, suas propriedades físicas das partículas como tamanho e forma, correspondem as cores dos pigmentos, sendo estes, podendo ser aplicados em quaisquer substratos poliméricos (GURSES et al., 2016).

Os corantes têxteis consistem em grupos cromóforos, auxocromos e estruturas aromáticas conjugadas e possuem por propriedades, a cor e a capacidade de serem fixadas ao suporte têxtil e/ou estamparia (RAJASIMMAN; BABU; RAJAMOHAN, 2018; BERRADI et al., 2019). Os componentes cromóforos, são constituídos de grupos atômicos e contém diferentes grupos funcionais como $O=(C_6H_4)=O$, $-C=O$, $-N=N-$ e $-NO_2$ e são os principais responsáveis pelo tingimento dos tecidos. Já os auxocrômicos, contém muitos grupos

funcionais do tipo $-SO_3H$, $-NH_3$,$-OH$ e$-COOH$, não apenas introduzindo o cromóforo mas aumentando a afinidade da fibra pela cor e diminuindo a solubilidade em água (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A Tabela 1, mostra os principais grupos cromóforos e auxocrômicos e seus grupos funcionais.

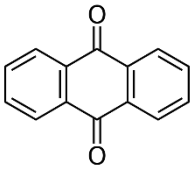
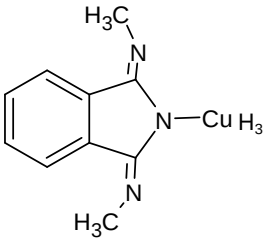
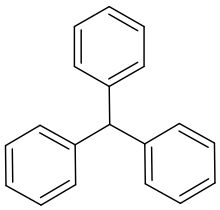
Geralmente os corantes têxteis são divididos em dois grupos, os naturais e os sintéticos. Os corantes naturais, são oriundos de fontes naturais como insetos, folhas de plantas, troncos e raízes de árvores entre outros. Já os sintéticos formam um grande grupo de compostos que se diferem por suas propriedades químicas e físicas, como estrutura cromogêneas, solubilidade ou estabilidade nos tecidos (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020).

Tabela 1. Principais grupos auxocrômicos e cromóforos dos corantes têxteis.

GRUPOS CROMÓGENO DE CORANTES TÊXTEIS			
Grupos auxocrômicos	**Grupo funcional**	**Grupos cromóforos**	**Grupo funcional**
Alcoxil	(-OR)	Nitro	($-NO_2$ ou NO-OH)
Dimetilamina	($-N(CH_3)_2$)	Nitroso	(-NO ou -N-OH)
Amino	($-NH_2$)	Azo	(-N=N-)
Metilamino	($-NHCH_3$)	Etilênico	(>C=C<)
Grupos de doadores de elétrons	($-OCH_3$) Cl, Br, I, At ($-SO_3H$) ($-NO_2$) ($-CO_2H$)	Cetona-imina	(<C=NH)
		Polimetina	(=HC-HC=CH-CH=)
		Carbonyl	(>C=O)
		Sulfureto	(>C=S)

Fonte: adaptado de BERRADI et al., 2019

Tabela 1. Principais grupos auxocrômicos e cromóforos dos corantes têxteis. (continuação)

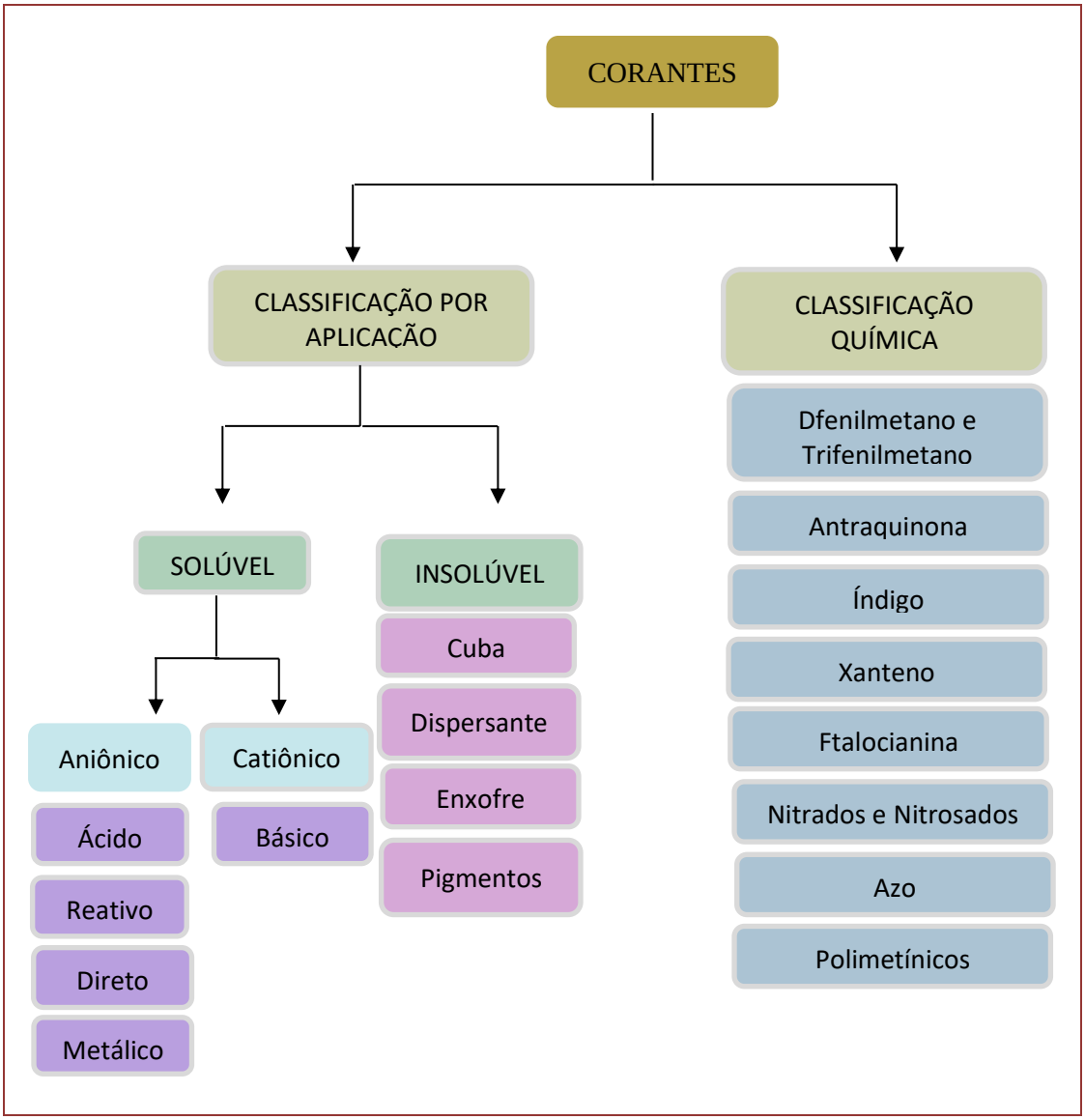
GRUPOS CROMÓGENO DE CORANTES TÊXTEIS			
Grupos auxocrômicos	**Grupo funcional**	**Grupos cromóforos**	**Grupo funcional**
		Antraquinona	
		Trifenilmetano	
		Ftalocianina	

Fonte: adaptado de BERRADI et al., 2019

Já a classificação dos corantes têxteis pode ser de diferentes maneiras, destaca-se: cor, nome comercial, aplicação, constituição química, solubilidade ou ainda de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra do tecido. Duas maneiras de classificação, distintas e complementares, são as mais consolidadas pela literatura, a primeira que se baseia na estrutura química dos seus cromogênios, como, azo, antraquinona, xanteno índigoide, entre outros e o segundo para fins de aplicação do composto nos materiais alvos, os tecidos como os ácidos, básicos, cuba, reativos, dispersos e outros (GURSES et al., 2016). A Figura 1, traz um modelo esquemático da classificação dos corantes têxteis.

Os corantes ainda são caracterizados por uma classificação de índice de cor composta pelo nome genérico do índice de cor (caracterizado pela classe de uso, sua cor e um número único) e número de constituição de índice de cor (cinco algarismo após CI que são únicos para um composto para melhor identificação). Por exemplo, o azul de metileno é caracterizado pela classificação do índice de cores como azul básico 9 e CI 52015 (SDC, 2013; TKACZK; MITROSKA; POSYNIAK, 2020).

Figura 1. Modelo esquemático da classificação dos principais corantes quanto a aplicação e estrutura química.

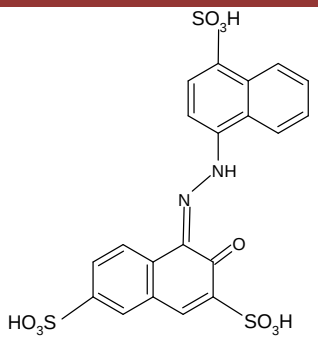
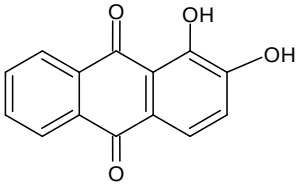
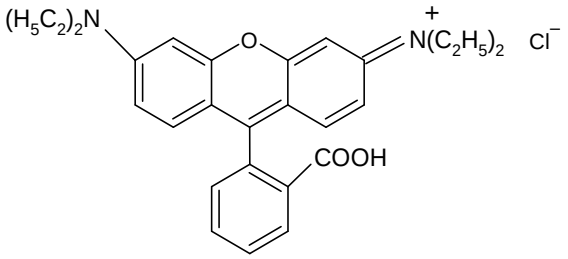
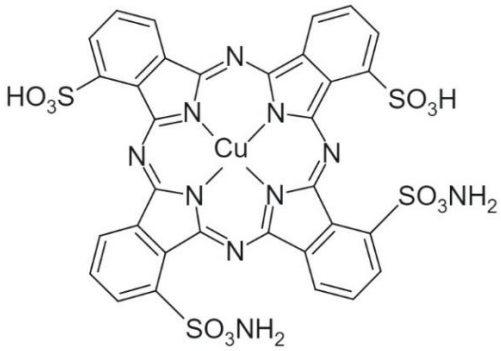


Fonte: Autores, 2023.

3.1. CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA

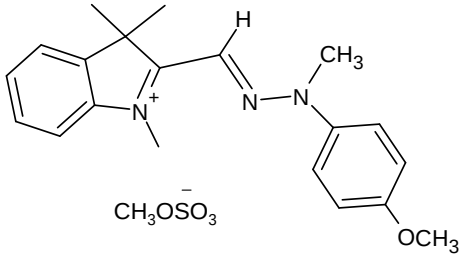
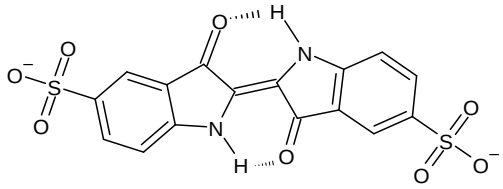
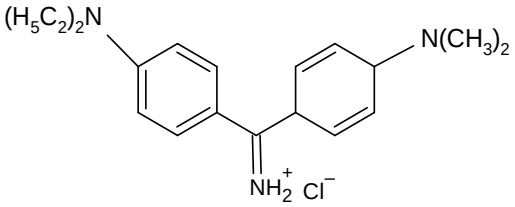
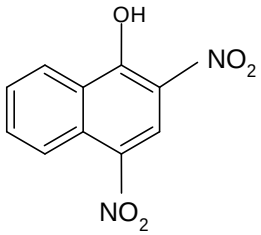
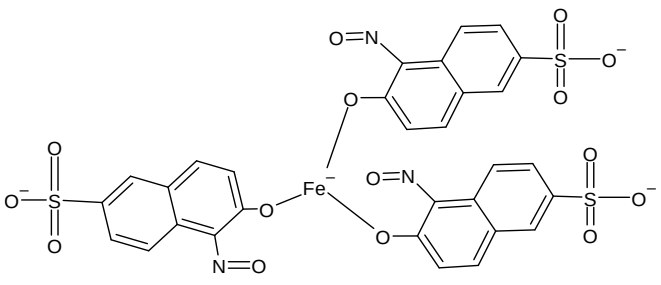
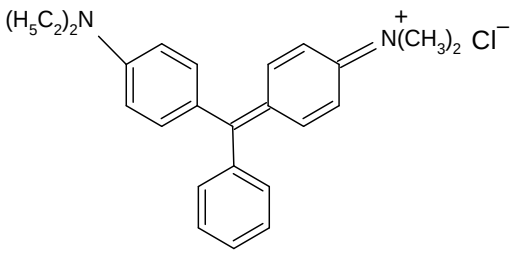
Esta classificação tem por base a estrutura química da tintura e particularmente na natureza de seu agrupamento cromóforo, de forma que as plantas industriais de tingimento se tornam capazes de prever as reações entre o corante e os agentes oxidantes, redutores e outros compostos. Os principais corantes presentes nesta classificação são os azos, antraquinona, índigo, xanteno, ftalocianina, nitrados e nitrosados, dfenilmetano e trifenilmetano e polimetínicos (BERRADI et al., 2019). A Tabela 2, apresenta os principais corantes da classificação química.

Tabela 2. Principais corantes da classificação química, seu respectivo nome, Color Index, comprimento de onda e estrutura química.

Classe Química	Nome	C.I.	Comprimento de onda (nm)	Estrutura química
Azo	Vermelho ácido 27	16185	520	
Antraquinona	Vermelho Mordente 3	58005	609	
Xanteno	Violeta Básico 10	45170	560	
Ftalocianina	Azul direto 199	74190	580	

Fonte: Adaptado de TKACZYK et al., 2020; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021.

Tabela 2. Principais corantes da classificação química, seu respectivo nome, Color Index, comprimento de onda e estrutura química. (continuação)

Classe Química	Nome	C.I.	Comprimento de onda (nm)	Estrutura química
Polimetínicos	Amarelo Básico 28	48056	439	
índigo	Azul Ácido	73015	612	
Dfenilmetano	Amarelo Básico 2	41000	432	
Nitrados	Amarelo Ácido 24	10315	432	
Nitrosados	Ácido Verde 1	10020	714	
Trifenilmetano	Verde Básico 4	42000	615	

Fonte: Adaptado de TKACZYK et al., 2020; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021.

Os corantes azo constituem a maior porcentagem de corantes produzidos entre todos os tipos de corantes (65–70%) e são os corantes mais comumente usados na indústria têxtil (COTILLAS et al., 2018). A maioria dos corantes aromáticos sintéticos são corantes azo (monoazo, diazo, triazo e poliazo) que consistem em um, dois, três ou mais grupos N=N que estão conectados a anéis de benzeno e naftaleno substituindo por alguns grupos funcionais, como a triazina, amina, cloro, hidroxila, metila e nitro, bem como sulfonato (SARATALE et al., 2011).

Os antraquinonas possuem formulação derivadas do antraceno, mostrando que o grupo cromóforo é um núcleo quinona ao qual grupos hidroxilas ou aminos podem ser ligados, conferindo a molécula de corante resistência a luz (BOUJAADY et al, 2016). Já os índigos são derivados do índigo, em que os homólogos de oxigênio do azul índigo, enxofre e selênio acarretam efeitos hipocrômicos notáveis com cores variando do laranja ao turquesa (BILAL et al., 2018).

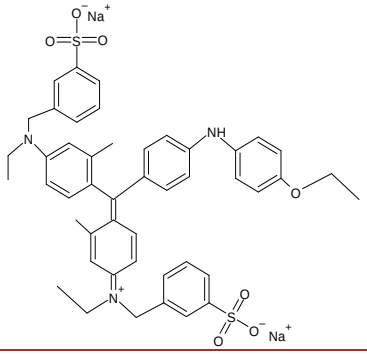
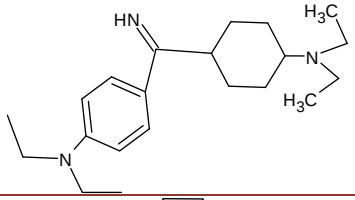
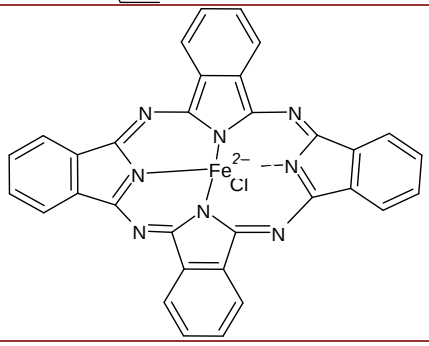
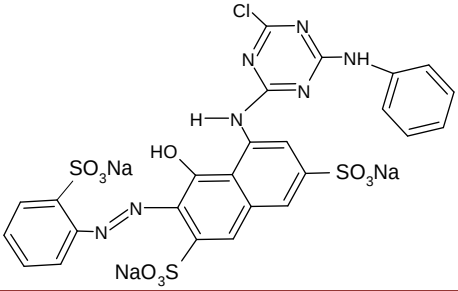
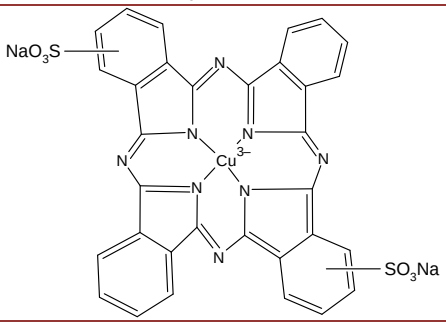
As tinturas de xanteno apresentam intensa fluorescência devido ao composto fluoresceína e possuem baixa aplicabilidade na indústria têxtil (BERRADI; ESSAMRI; HARFI, 2016). Já os corantes de ftalocianina são obtidos pela reação do dicianobenzeno na presença de um metal (Cu, Co, Pt, Ni), sendo esta tintura altamente estável quimicamente e boa solidez à luz (YAMAGAMI et al., 2017).

As tinturas de difnilmetano e trifenilmetano são as categorias de corantes menos importantes para a indústria têxtil, onde o trifenilmetano são originários dos mais antigos corantes sintéticos, como a fucsina e o verde malaquita, enquanto o difenilmetano derivado da auramina, o processo de sulfonação dos trifenilmetano resulta em corantes ácidos, enquanto o OH- auxocromos, grupos carboxila vizinhos, formam corantes metalizáveis (WANG; GUAN; PAN, 2011). Já as tinturas polimetínicas, comumente chamadas de cianinos, tem por constituição uma cadeia polimetina transportando nas extremidades vários heterocíclicos (ZHAO, et al., 2017).

3.2. CLASSIFICAÇÃO QUANTO A APLICAÇÃO

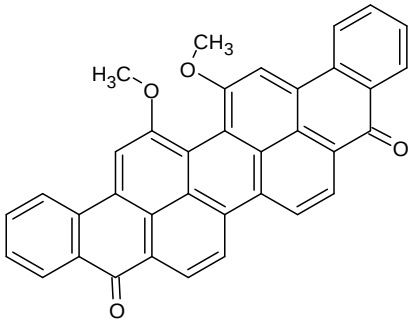
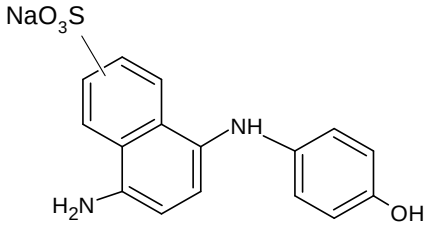
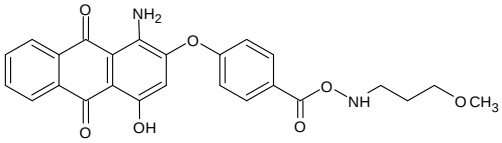
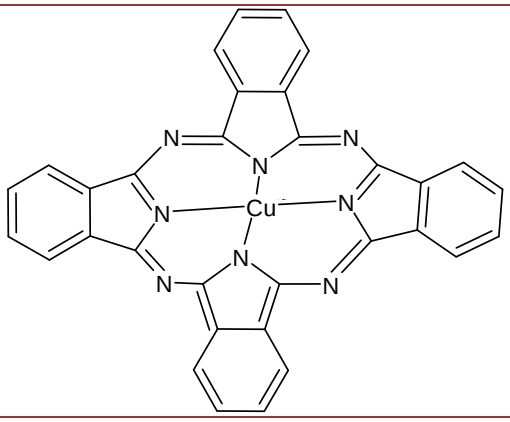
A classificação dos corantes no campo da aplicabilidade se dar pela aplicação do composto no processo industrial têxtil, sendo informada sobre a solubilidade do corante no banho de tingimento, afinidade as várias fibras e a natureza de fixação. Assim, podendo ser de duas famílias distintas, os corantes solúveis e os insolúveis em água em que os principais corantes da primeira família são os ácidos, básicos, metálicos, reativos e diretos ou substantivos, já os da segunda são os corantes de cuba, enxofre e dispersos ou dispersíveis (BERRADI et al., 2019; SIDDIQUA, et al., 2017). A Tabela 3, apresenta os principais corantes das classes dos solúveis e insolúveis.

Tabela 3. Principais corantes da classificação quanto a aplicação, seu respectivo nome, Color Index, comprimento de onda e estrutura química.

Solubilidade	Classe	Nome	CI	Comprimento de onda (nm)	Estrutura química
Solúveis	Ácido	Azul ácido 74	73015	612	
	Básico	Amarelo Básico 37	80679	440	
	Métalicos	Cloreto de Ftalocianina de Ferro (III)	-	650-658	
	Reativos	Vermelho Reativo 3	18159	595	
	Diretos	Azul Direto 86	24410	620	

Fonte: Adaptado de SHARMA; SHARMA; SONI (2021); BERRADI et al. (2019).

Tabela 3. Principais corantes da classificação quanto a aplicação, seu respectivo nome, Color Index, comprimento de onda e estrutura química.(continuação)

Solubilidade	Classe	Nome	CI	Comprimento de onda (nm)	Estrutura química
Insolúveis	Cuba	Verde Cuba 1	73001	631	
	Enxofre	Azul Enxofre 15	53540	593	
	Dispersos	Vermelho Disperso 60	60756	536	
	Pigmento	Pigmento Azul 15/3	74160	785-793	

Fonte: Adaptado de SHARMA; SHARMA; SONI (2021); BERRADI et al. (2019).

3.2.1. TINTURAS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os corantes ácidos apresentam classificação a partir da presença de grupos de ácidos sulfônico ou aqueles capazes de solubilizar em álcali (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A maioria desses corantes são das classes químicas triarilmetanos, antraquinona, azo, xantenos e/ou difenilamina, sendo então aplicados no tingimento de fibras que contém amino que devem ser fixados nos cátions de amônio destas fibras em meio ácido. Logo, o processo de tingimento com esse tipo de corante normalmente ocorre em pH ácido, variando entre 2,0 e 6,0 (MILADINOVA; VASEVA; LUKANOVA, 2016; WAN, et al., 2017).

Os corantes básicos são derivados de bases orgânicas e ionizam-se no meio aquoso formando cátions coloridos por isso são conhecidos comumente como corantes catiônicos, estes são comercializados na forma de sais, geralmente cloretos, frequentemente como oxalatos ou mesmo sais duplos contendo cloreto de zinco. Estes corantes catiônicos apresentam tonalidades únicas, brilho marcantes e capacidade de tingir diretamente as fibras portadoras de sítios aniônicos. As principais classes químicas dos corantes básicos são, xanteno, triarilmetano, oxazina, azo, cetona imina, diarilmetano e antraquina (CLARK, 2011; BERRADI et al., 2019).

Os corantes reativos apresentam função química reativa, do tipo vinilsulfona ou triazina, são tinturas aniônicos que se ligam covalentemente as fibras ajudando no processo de tingimento dos tecidos de algodão e lã (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). É necessário a adição de um eletrólito como NaCl ou Na_2SO_4 para que ocorrer a facilitação da transferência das moléculas de corante para a fibra do tecido assim o corante se difunde nas fibras internas, o que aumenta a fixação do corante nas fibras (KHATRI et al., 2014). Para melhor a reatividade destes corantes os grupos mais utilizados para esta finalidade são tricloropirimidina, aminofluoso-s-triazina, dicloroquinoxalina, difluorocloropirimida (KHATRI et al., 2015).

Os corantes diretos possuem ligações fracas com as moléculas das fibras dos tecidos, sendo aplicados em linho, fibras celulósicas, lã e seda, em temperaturas elevadas variando entre 70 e 100 ºC e suas principais classes químicas são os azo e antraquinonas. Esses corantes podem ser lavados a frio por possuem propriedades fixadoras, outro benefício desse corante é o preço reduzido em comparação com todos os outros tipos de corantes (GHALY et al., 2014).

Os corantes metálicos ou metalíferos são constituídos de um corante ácido ligado a um átomo de metal, evitando assim a etapa de operação de ataque químico na fibra têxtil, estes corantes podem ser classificados quanto a complexação metalífera, sendo 1/1 um átomo de metal ligado a uma molécula de corante ou 1/2 um átomo de metal ligado a duas moléculas de corantes (BERRADI et al., 2019).

3.2.2. TINTURAS INSOLÚVEIS EM ÁGUA

Os corantes dispersos ou também conhecidos como plastossolúveis são substancialmente insolúveis em água associado a uma ou mais de uma natureza hidrofóbica de fibras, como poliéster ou acetado de celulose (MUZAMIL et al., 2017). Estes corantes são facilmente voláteis por não serem iônicos, assim seus vapores são altamente absorvidos pela fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes é amplamente utilizada no tingimento da maioria das fibras manufaturadas, principalmente poliéster e poliamida na presença de um agente dispersante que é sempre adicionado à solução (LIM; CHU;

PHANG, 2010). Suas principais classes químicas não a nitridifenilamina, azo e antraquinonas (CLARK, 2011; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

Os corantes de cuba são insolúveis quando fixados nas fibras, mas tornam-se solúveis pela redução em meio muito alcalino (em cuba), água quente e em carbonato de sódio (SANCHEZ, 2015). Estes corantes são então ressolubilizados por oxidação ao ar com auxílio de um oxidante gerado dentro da fibra. As tinturas de cuba são conhecidas pela boa resistência aos agentes de degradação e sua afinidade por certas fibras como algodão, linho, lã, seda e nylon. Suas principais classes químicas são violantrone, antraquinonas e índigo (BILAL et al., 2018).

Os corantes de enxofre têm por principal característica elevada resistência a luz e são subdivididos em quatro grupos, tais como enxofre, enxofre leuco, enxofre solubilizado e condensando. Eles são insolúveis em água, mas aplicados como um derivado solúvel após redução em meio alcalino por sulfeto de sódio, sendo reoxidados ao estado insolúvel na fibra. Estes corantes representam cerca de 9,1% de toda a produção de corante mundial, são normalmente aplicados ao algodão para produzir tons escuros de baixo custo com lavagem de média a boa e resistência a luz (TAHIR; YASMIN; KHAN, 2016; BILAL et al., 2018).

Os pigmentos são insolúveis em água, solventes (ácidos e básicos) e não contém nenhum grupo reativo com as fibras têxteis, são comumente classificadas em orgânicas (derivados de benzóicos) e os inorgânicos (derivados de metais como titânio, zinco, entre outros) e são amplamente utilizados no processo de impressão. (ES-SAHBANY et al., 2018; BERRADI et al., 2019).

4. EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS AQUÁTICOS DOS CORANTES TÊXTEIS

As indústrias têxteis têm um papel significativo na economia de muitos países. No entanto, devido às atividades industriais, grandes quantidades de efluentes contendo corantes têxteis são lançados no meio ambiente criando sérios problemas para os organismos aquáticos e terrestres em termos de gestão ambiental (LEME et al., 2015; NAS et al., 2019; BARATHI et al., 2020).

Os corantes têxteis são de difícil degradabilidade devido a sua natureza xenobiótica, estrutura aromática, alta resistência térmica e fotoestabilidade. A presença de quantidades extremamente modestas de corantes liberados pela indústria em ambientes aquáticos, como água estagnada ou corrente, é profundamente óbvia e influência genuinamente a qualidade e transparência dos corpos d'água que prontamente prejudicam o ambiente aquático (SARAVANAN et al., 2014). Enquanto uma grande concentração dos corantes nos ambientes aquáticos esgota a concentração de oxigênio, inibe a penetração da luz solar e perturba a atividade biológica da flora e fauna aquática (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

A flora aquática é caracterizada por uma variedade de espécies de algas e macrófitas, que são importantes para a ciclagem de nutrientes, estabilização de sedimentos, formação de controle da qualidade da água e proteção, habitat e abrigo para fauna aquática. A contaminação da flora por corantes têxteis inibe o desenvolvimento de microalgas e causa um distúrbio na transferência trófica de energia e nutrientes, além de afetar vários parâmetros de crescimento da flora como conteúdo de pigmento, proteína e outros suplementos, assim algumas espécies da flora, como por exemplo as algas, tornam-

se um indicador ideal para avaliar a poluição por corantes têxteis em estudos toxicológicos (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

Já a fauna que possui uma variedade de artrópodes e vertebrados, sendo os peixes mais da metade das espécies, tem uma importância fundamental no que tange a alimentação humana. Quando a fauna é contaminada com corantes têxteis podem causar a morte em massa de espécies, principalmente os peixes, reduzindo a fertilidade e natalidade das espécies, mutações genéticas, danos hepáticos, entre outros, que consequentemente deteriora o equilíbrio ecológico como também bioacumulando esses compostos ou os seus metabolitos na cadeia trófica (KOKTURK et al., 2021). A Tabela 4, mostra dados ecotoxicológicos dos corantes e efluentes têxteis sobre a fauna e flora aquática.

Tabela 4. Dados ecotoxicológico de corantes têxteis em espécies da fauna e flora aquáticas

AMBIENTE AQUÁTICO	ESPÉCIE	NOME DO CORANTE	CLASSE QUÍMICA	EFEITO TOXICOLÓGICO	CE50 (mg/L)	LC 50 (mg/L)	REFERÊNCIAS
Fauna	*Daphnia magna*	Azul reativo 15 (RB15)	Azo	Efeito letal significativo nas concentrações mais altas (>750 mg/L)	-	686,5	OLIVEIRA, et al., 2018
Fauna	*Daphnia magna*	Preto Reativo 38 (DB38)	Ftalocianina	Não induziu a mortalidade significativa	-	1698,2	
Fauna	*Náuplios de Artémia salina*	Azul reativo 15 (RB15)	Azo	Relativamente não tóxico	-	1313	
Fauna	*Náuplios de Artémia salina*	Preto Reativo 38 (DB38)	Ftalocianina	Moderadamente tóxico	-	20,7	
Flora	*Vibrio fischeri (bacteria)*	Efluente real têxtil 1	Azos	O efluente 1 causou efeito tóxico em todos os organismos testes. O organismo mais sensível nos testes foi o *selenastrum capricornutum*.	35,2	-	METHNENI et al. 2021
		Efluente real têxtil 2			ND	-	
		Efluente real têxtil 3			ND	-	

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CL50 concentração letal que causa a morte de 50% dos organismos testes; ND: não detectado

Fonte: Autores (2023).

Tabela 4. Dados ecotoxicológico de corantes têxteis em espécies da fauna e flora aquáticas. (continuação)

AMBIENTE AQUÁTICO	ESPÉCIE	NOME DO CORANTE	CLASSE QUÍMICA	EFEITO TOXICOLÓGICO	CE50 (mg/L)	LC 50 (mg/L)	REFERÊNCIAS
Flora	*Selenastrum capricornutum (microalga)*	Efluente real têxtil 1	Azos		6,6	-	
		Efluente real têxtil 2			37	-	
		Efluente real têxtil 3			10,8	-	
Fauna	*Daphnia magna*	Efluente real têxtil 1	Azos		44,8	-	
		Efluente real têxtil 2			49,8	-	
		Efluente real têxtil 3			47,1	-	
Fauna	*Embrião do Danio rerio*	Azul reativo 203 (RB-203)	Azo	-Redução da sobrevivência das larvas na concentraçãode 100 mg/L. -Eclusão prematura das larvas em concentração de 100 mg/L. -Mal formação branda das larvas em 100 mg/L.	-	278,32	KOKTURK et al., 2021
Fauna	*Embrião do Danio rerio*	Azul Maxilon 5G (MB-5G)	Azo	-Redução da sobrevivência das larvas na concentração de 100 mg/L. -Mal formação grave das larvas em 100 mg/L.	-	166,04	KOKTURK et al., 2021

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CL50 concentração letal que causa a morte de 50% dos organismos testes; ND: não detectado

Fonte: Autores (2023).

Tabela 4. Dados ecotoxicológico de corantes têxteis em espécies da fauna e flora aquáticas. (continuação)

AMBIENTE AQUÁTICO	ESPÉCIE	NOME DO CORANTE	CLASSE QUÍMICA	EFEITO TOXICOLÓGICO	CE50 (mg/L)	LC 50 (mg/L)	REFERÊNCIAS
Flora	*Chlorella vulgaris*	Azul de Metileno (MB)		-Inibição de crescimento. -Redução significativa da concentração de clorofila a e b após 96 h em 100 mg/L	5,43	-	MOORTHY et al., 2021
Flora	*Spirulina platensis*	Azul de Metileno (MB)		-Inibição de crescimento. -Redução significativa da concentração de clorofila a e b após 96 h em 100 mg/L	1,08	-	
Flora	*Scenedesmus obliquus*	Efluente real textil 1	Mistura de tinturas	-O aumento da concentração reduziu a densidade celular em todos os efluentes. -A exposição aos efluentes danificou as células das algas e reduziu o teor de clorofila a	-	-	CAI et al. 2020
		Efluente real textil 2	Azos		-	-	
		Efluente real textil 3	Azos		-	-	
		Efluente real textil 4	dispersos		-	-	

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CL50 concentração letal que causa a morte de 50% dos organismos testes; ND: não detectado

Fonte: Autores (2023).

Tabela 4. Dados ecotoxicológico de corantes têxteis em espécies da fauna e flora aquáticas. (continuação)

AMBIENTE AQUÁTICO	ESPÉCIE	NOME DO CORANTE	CLASSE QUÍMICA	EFEITO TOXICOLÓGICO	CE50 (mg/L)	LC 50 (mg/L)	REFERÊNCIAS
Fauna	*Cirrhinus mrigala*	Hematoxilina		-Perda de peso considerável em todas as concentrações estudadas. -Danos histopatológicos em todas as concentrações. -Redução de crescimento dos peixes.		80	HUSSAIN et al., 2021
Fauna	*Daphnia similis*	Verde vant 3	Antraquinona	- Os corantes ácidos foram menos tóxicos, para todas as espécies estudadas.	6,9	-	LUNA et al., 2014
		Preto reativo 5	Azo		36	-	
		Laranja ácido 7	Azo		87	-	
		Amarelo food 3	Azo		>1000	-	
		Vermelho food 17	Azo		>1000	-	
Fauna	*Ceriodaphnia dubia*	Verde vant 3	Antraquinona		0,5	-	
		Preto reativo 5	Azo		25	-	
		Laranja ácido 7	Azo		33	-	
		Amarelo food 3	Azo		410	-	
		Vermelho food 17	Azo		250	-	

Tabela 4. Dados ecotoxicológico de corantes têxteis em espécies da fauna e flora aquáticas. (continuação)

AMBIENTE AQUÁTICO	ESPÉCIE	NOME DO CORANTE	CLASSE QUÍMICA	EFEITO TOXICOLÓGICO	CE50 (mg/L)	LC 50 (mg/L)	REFERÊNCIAS
Flora	*Pseudokirchneriella subcapitata*	Verde vant 3	Antraquinona		5,6	-	
		Preto reativo 5	Azo		29	-	
		Laranja ácido 7	Azo		>100	-	
		Amarelo food 3	Azo		61	-	
		Vermelho food 17	Azo		72	-	

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CL50 concentração letal que causa a morte de 50% dos organismos testes; ND: não detectado

Fonte: Autores (2023).

A menor concentração efetiva que causa efeitos adversos a 50% das espécies de fauna e flora apresentados na Tabela 4 são 0,5 mg/L de verde vant 3 para *Ceriodaphnia dubia* e 1,08 mg/l de azul de metileno para *Spirulina platensis,* respectivamente. Essas toxicidades elevadas em baixa concentração pode ser devido à complexidade da estrutura química, o tempo de exposição e as condições em que estas espécies estão expostas (MOORTHY et al., 2021; LUNA et al., 2014).

Moorthy e colaboradores (2021) ainda investigaram o efeito do azul de metileno no crescimento das algas *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis*, detectando que em exposição de 96 h em qualquer concentração acima de 0,1 mg/L o corante e capaz de inibir significativamente o crescimento das espécies estudadas, porém em concentrações mais elevadas (100 mg/L) o efeito de inibição atingiu até 90%. Essa inibição dependente da dose sugere que quando as células de algas são expostas a concentrações mais altas de corante isso resulta em um crescimento reduzido por causa da toxicidade dentro da célula, outras razões podem ser dadas a essa inibição como a redução da atividade fotossintética, divisão celular e as mudanças na atividade fotossintética na fase doadora de elétrons do fotossistema II (MOORTHY et al., 2021). ´

Resultados similares foram percebidos em relação a clorofila a e b, onde em concentrações elevadas a quantidade de clorofila produzida era reduzida significativamente, indicam uma resposta tóxica do organismo ao poluente, ou seja, uma resposta comum ao estresse que pode ser causada pela peroxidação de lipídios de tilacóides e a degradação de complexos PSII. Outra razão para a inibição desses pigmentos é que a transmissão de luz na água pode ser afetada pelas altas concentrações dos corantes impactando negativamente na fotossíntese e na taxa de crescimento das algas, sendo o teor de clorofila relacionado à biomassa. Portanto, a redução na biomassa obviamente leva diminuição da concentração de clorofila (MOORTHY et al., 2021).

Já em relação a menor concentração letal que causa morte em 50% dos indivíduos 20,7 mg/L de preto reativo 38 foi capaz de causar efeitos letais em náuplios de *Artemia salina,* considerando esse corante moderadamente tóxico a espécie marinha. Outro corante estudado para esta mesma espécie, o azul reativo 15, apresentando um $CL_{50} > 100$

mg/L, indicando a relativa toxicidade desse poluente, logo fica claro que a composição química e estrutura do corante são parâmetros fundamentais para a toxicidade (OLIVEIRA, et al., 2018).

Em estudos com os embriões e larvas do peixe *Danio rerio*, Kokturk e colaboradores (2021) averiguaram os efeitos tóxicos dos corantes azul reativo 203 (RB-203) e azul Maxilon 5G (MB-5G), reportaram que em concentração de 100 mg/L é a que causa os maiores danos a espécie. A taxa de sobrevivência foi menor com o corante RB-203 e taxa de eclosão larva/embrião foi mais afetada neste corante causando eclosão prematura em até 48 h, a mal formação embrionária foi detectada de forma branda com o corante RB-203 causando eixo corporal curvo, enquanto o corante MB-5G causou deformações graves incluindo edema do saco vitelino, edema pericárdico, eixo corporal curvo, malformação da cauda e microftalmia. O efeito da eclosão prematura que acarreta uma série de eventos morfogênicos está associado ao bloqueio dos poros córion pelos corantes que causa um estado de hipóxia e impede a excreção de metabolitos, aumentando assim a liberação de enzimas que facilita a ruptura do córion (KOKTURK et al., 2021).

Já Hussain e colaboradores (2021) estudando o efeito da concentração do corante hematoxilina nas atividades renais do peixe *Cirrhinus mrigala,* reportaram que todas as concentrações estudadas afetaram negativamente as atividades renais. Na maior dose de estudo (0,018 mg/L) observou-se redução significativa no crescimento, perda de peso dos peixes e danos renais severos como aumento do espaço tubular, entupimento e degeneração dos túbulos e necrose renal, esses resultados estão associados a interferência do corante hematoxilina no processo de filtração dos rins dos peixes os levando a problemas severos que afetam o seu desenvolvimento. Diante disso, fica constatado que este corante mesmo em baixa concentração nos corpos d'água causam bastante efeitos tóxicos para a fauna aquática (HUSSAIN et al., 2021).

Investigando o efeito tóxico de três efluentes têxteis reais em diferentes níveis tróficos (bactéria *Vibrio fischeri*, microalga *Selenastrum capricornutum* e crustáceo *Daphnia magna*), METHNENI e colaboradores (2021) constataram que:

- Os efeitos inibidores sobre o crescimento de algas verdes, a *Selenastrum capricornutum,* foi mais pronunciado no efluente 1, apresentando o menor valor de EC_{50} em relação aos outros efluentes estudados;
- No *Vibrio fischeri*, os efluentes reais 2 e 3 não apresentaram nenhum tipo de toxicidade, já o efluente 1 novamente mostra-se mais tóxico;
- Em consonância com as outras espécies estudadas a *Daphnia magna* foi também mais sensível ao efluente 1 em comparação com os outros dois efluentes estuados.

Os autores concluem que o efluente 1 foi o único ou o que mais produziu efeito tóxico aos organismos e associam esse efeito aos corantes e agentes químicos presentes nesta efluente, a dificuldade que essa indústria tem em tingir a fibra natural (algodão) com os agentes químicos e o processo de tratamento que não está sendo eficiente na remoção dos agentes tóxicos, fazendo com que uma maior quantidade de corantes têxteis entre na água residuária durante o processo de tingimento e assim quando descartadas causando o efeito tóxicos aos organismos aquáticos presentes no corpo receptor (METHENENI et al. 2021).

Cai e colaboradores (2020) também investigaram o efeito tóxico de quatro efluentes reais na alga *Scenedesmus obliquus* e detectaram que independentemente do principal tipo de corante existente no efluente o efeito deste no crescimento algal foi similar. Com o aumento de volume do efluente na solução em estudo (75% e 100 % V/V), observou-se que a densidade celular diminuía com o aumento da concentração e do tempo de contato (até os 15 dias) exibindo valores menores que o controle de referência, isso provavelmente é explicado porque a ativação metabólica danificou às células da alga nos estágios de exposição. Em relação a clorofila a observou uma diminuição do seu teor na concentração de 75% (V/V) em 15 dias isso indicando os danos irreversíveis à membrana celular ou a capacidade de síntese de clorofila, causada pela exposição de longo prazo a condições ambientais adversas (CAI et al., 2020).

Em ambos os estudos com efluentes reais a predominância dos corantes era classificada como azo e este é muito preocupante pois após a absorção são distribuídos no corpo e sofrem biotransformação enzimática principalmente pela microflora intestinal (CHEQUER et al., 2011). A azoredutase é uma enzima importante que contribui para a clivagem das ligações azo. Como resultado aminas aromáticas são formadas e algumas delas têm potencial carcinogênico, causando assim diversos efeitos deletérios as espécies (FRANCO et al., 2018; TKACZK et al., 2020).

5. LEGISLAÇÃO DO BRASIL E DO ESTADO DE MINAS GERAIS REFERENTE AOS CORANTES TÊXTEIS/EFLUENTES COLORIDOS

No que diz respeito à legislação ainda não existe um consenso internacional sobre o lançamento de efluente têxtil, incluindo os corantes azo, os mais utilizados e com elevada toxicidade ao ambiente aquático, além de não existir um documento oficial que relacione os diferentes limites sobre a qualidade do efluente em diferentes países pelas suas agências reguladoras.

No Brasil o Conselho máximo que rege a legislação ambiental é o CONAMA (conselho Nacional do Meio Ambiente) e por meio da Resolução nº 357 de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, sendo complementada e alterada pela resolução nº 430 de 2011.

As resoluções CONAMA nº 357/2005 e 430/2011 não abordam os corantes têxteis de forma direta, mas estabelecem critérios de presença de corantes por fontes antrópicas nas águas doces, salinas e salobras. Para as águas doces a resolução legisla que na classe 1 a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas seja virtualmente ausente, na classe 2 e 3 não se permite a presença dos corantes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais, já a classe 4 não exige condições de presença de corantes de fontes antrópicas. É possível inferir que para as classes 2 e 3 a legislação é mais restrita, pois são águas destinadas principalmente para o abastecimento humano, irrigação, pesca, proteção de comunidades aquáticas, entre outros, após tratamentos convencionais ou avançados. Já em relação as águas salinas e salobras a classe 1, 2 e 3 requer que a presença de corantes por fontes antrópicas seja apenas virtualmente ausente (BRASIL, 2005).

O que tange a toxicidade ao ambiente aquático, a resolução 430/2011 diz que os efluentes industriais não poderão causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos

aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes e na ausência desses critérios deve ser seguido as diretrizes estabelecidas pelo § 3º do artigo 18 da presente resolução (BRASIL, 2011).

A resolução nº 357/2005 elucida ainda que a qualquer momento o poder público nas suas três esferas, podem acrescentar condições e padrões de qualidade, para um determinado corpo de água, ou torna-los, mas restritivos, tendo em vista as condições locais, mediante um embasamento técnico. Como também prevê que os estados e municípios também possam ter suas próprias legislações, desde que não conflitem com a lei federal e sendo sempre mais restritiva (BRASIL, 2005).

Em buscas por legislações junto a secretaria de estado de meio ambiente e desenvolvimento sustentável do estado de Minas Gerais que contemple sobre os padrões de lançamento de efluentes têxteis ou apenas corantes têxteis, não foi localizada nenhuma legislação ou normativa que legisle exclusivamente a este segmento, porém a deliberação normativa conjunto COPAM/CERH-MG N.º 1 de 2008, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e outras providências.

A supracita normativa aborda a mesma classificação das águas e padrões de lançamento da lei federal nº 357/2005 no que tange a presença de corantes antrópicos nos efluentes industriais, ou seja, não tendo nenhum conflito legislativo com a lei federal e nem novas restrições aos efluentes contendo corantes. Em relação a toxicidade ao ambiente aquático, a lei federal nº 430/2011 é mais recente e nenhuma normativa posterior a lei federal foi lançada pelo estado de Minas Gerais, sendo assim, o efeito tóxico dos efluentes industriais devem seguir os pressupostos da lei federal.

Diante do exposto, é notório a preocupação do Brasil e do estado de Minas Gerais com a presença de corantes nos corpos d'água, principalmente águas de abastecimento humano. Porém cabe salientar que a presença de corantes em baixas concentrações muitas das vezes virtualmente ausente como estabelecidos para as águas salobras e marinhas pela resolução N.º 357/2005, podem causar efeitos tóxicos na cadeia trófica por meio da bioacumulação e biotransformação, sendo assim um fator a ser aprimorado na legislação vigente.

6. MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS E SEU EFEITO ECOTOXICOLÓGICO AQUÁTICO

Os métodos pioneiros e preliminares de purificação de águas coloridas eram a equalização e a sedimentação, uma vez que os limites de descarga de efluentes de corantes não eram existentes. Porém este cenário muda na década de 90, após o estabelecimento de padrões de descartes desses efluentes, assim as melhorias dessas águas coloridas foram obtidas devido a estudos e disponibilidade de diversas técnicas de remoção, degradação e mineralização dos corantes (SAMASAMI et al., 2020; MEZOHEGYI et al., 2012). A Tabela 5 mostra as principais técnicas de remoção, degradação e mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática.

Tabela 5. principais técnicas de remoção/degradação/mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática.

PROCESSO	TIPO DO PROCESSO	CORANTES	REMOÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ESPÉCIE	EFEITO ECOTOXICOLÓGICO	REFERÊNCIA
Biológico	Bactérias	Verde brilhante de trifenilmetano e Azul evans	98%	100	*Daphnia magna*	- Corante verde brilhante teve remoção da toxicidade após o tratamento para ambas as espécies. -Corante azul Evans não apresentou diminuição de toxicidade após tratamento para ambas espécies	PRZYSTAS; GODLEWSKA; SOTA (2012)
	Fungos	Verde brilhante de trifenilmetano e Azul evans	>78%	100	*Lemna sp.*		
	Bactérias	Vermelho congo	~98%	200	*Photorhabdus luminescens subsp akhurstii*	-Inibição de apenas 4,51% de bioluminescência no efluente tratado. -Efluente tratado reduziu drasticamente a toxicidade.	CHATURVEDI et al. (2021)

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CE20 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 20% dos organismos-testes; IC50 concentração inibitória que causa a inibição de 50% dos organismos testes; Pt-Co: escala platina cobalto; *Eficiência não Determinada.

Fonte: Autores (2023).

Tabela 5. principais técnicas de remoção/degradação/mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática. (continuação)

PROCESSO	TIPO DO PROCESSO	CORANTES	REMOÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ESPÉCIE	EFEITO ECOTOXICOLÓGICO	REFERÊNCIA
Químico	Eletro-Fenton	Laranja II	96,5	50	*Daphnia magna*	-Redução da imobilidade consequentemente pela baixa concentração do corante e compostos intermediários após o tratamento.	LIN et al. (2014)
	Foto-Fenton	Verde Vant 3	*	50	*Daphnia similis*	-Toxicidade aumenta após 30 min de tratamento.	LUNA et al. (2014)
		Preto reativo 5	~99			-EC_{50} levemente reduzido.	
		Laranja ácido 7				-Nenhuma toxicidade.	
		Amarelo 3				-Nenhuma toxicidade.	
		Vermelho 17				-Toxicidade aumentada em 5 min de tratamento.	
		Verde Vant 3	*	50	*Pseudokirchneriella subcapitata*	-Toxicidade aumenta após 30 min de tratamento.	

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CE20 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 20% dos organismos-testes; IC50 concentração inibitória que causa a inibição de 50% dos organismos testes; Pt-Co: escala platina cobalto; *Eficiência não Determinada.

Fonte: Autores (2023).

Tabela 5. principais técnicas de remoção/degradação/mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática. (continuação)

PROCESSO	TIPO DO PROCESSO	CORANTES	REMOÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ESPÉCIE	EFEITO ECOTOXICOLÓGICO	REFERÊNCIA
Químico	Foto-Fenton	Preto reativo 5	~99			-IC_{50} levemente aumentada.	
		Laranja ácido 7				-Nenhuma toxicidade	
		Amarelo 3				-Inibição de crescimento mesmo após 30 min de tratamento	
		Vermelho 17				-Toxicidade aumentada em 5 min de tratamento	
	Ozonização	Vermelho reativo 239	95	50	*Aliivibrio fischeri*	-Toxicidade relativamente alta nos tempos inicias de tratamento. -Após 20 min de tratamento a toxicidade foi eliminada	DIAS et al. (2019)

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CE20 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 20% dos organismos-testes; IC50 concentração inibitória que causa a inibição de 50% dos organismos testes; Pt-Co: escala platina cobalto; *Eficiência não Determinada.

Fonte: Autores (2023).

Tabela 5. principais técnicas de remoção/degradação/mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática. (continuação)

PROCESSO	TIPO DO PROCESSO	CORANTES	REMOÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ESPÉCIE	EFEITO ECOTOXICOLÓGICO	REFERÊNCIA
Químico	Oxidação Eletroquímica	Azul indantreno	90	10	*Raphidocelis subcapitata*	-Aumento da toxicidade após 180 min de tratamento. -IC_{50} reduziu para 30%.	DÓRIA et al. (2020)
Físico	Adsorção	Azul de metileno	~78	100	*Artemia salina*	-Mortalidade abaixo dos 50% após o tratamento.	FERNANDES et al. (2021)
		Fucsina básica	~69	100			
		Violeta cristal	~55	100		-Mortalidade acima dos 50% mesmo após tratamento.	
Combinado	Eletrocoagulação + Adsorção + Ozonização	Efluente têxtil real (corante predominante Preto reativo 5)	~99	842	*Vibrio fischeri*	-Redução da toxicidade após o tratamento.	BILINSKA et al. (2020)

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CE20 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 20% dos organismos-testes; IC50 concentração inibitória que causa a inibição de 50% dos organismos testes; Pt-Co: escala platina cobalto; *Eficiência não Determinada.

Fonte: Autores (2023).

Tabela 5. principais técnicas de remoção/degradação/mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática. (continuação)

PROCESSO	TIPO DO PROCESSO	CORANTES	REMOÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ESPÉCIE	EFEITO ECOTOXICOLÓGICO	REFERÊNCIA
Combinado	Biológico + Foto-Fenton	Vermelho remazol	>90%	100	*Vibrio fischeri*	-Redução de toxicidade após tratamento no efluente sem NaCl, CE_{20} >80%.	PUNZI et al. (2015)
					Artemia salina	-Redução de toxicidade após tratamento no efluente sem NaCl, CE20 >94%.	
	Eletrocoagulação + Oxidação Eletroquímica + Adsorção	Efluente têxtil real	>96%	1310 (un. Pt-Co)	*Artemia salina*	-Mortalidade em 0% após o tratamento sequencial dos três processos.	GILPAVAS; GOMEZ; GÁRCIA (2020)

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CE20 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 20% dos organismos-testes; IC50 concentração inibitória que causa a inibição de 50% dos organismos testes; Pt-Co: escala platina cobalto; *Eficiência não Determinada.

Fonte: Autores (2023).

Tabela 5. principais técnicas de remoção/degradação/mineralização de corantes têxteis por processos biológicos, físicos, químicos e combinados e o seu efeito na toxicidade aquática. (continuação)

PROCESSO	TIPO DO PROCESSO	CORANTES	REMOÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ESPÉCIE	EFEITO ECOTOXICOLÓGICO	REFERÊNCIA
Combinado	Eletrocoagulação + Oxidação Eletroquímica + Adsorção	Efluente têxtil real	99%	1399(un. Pt-Co)	*Artemia salina*	-Mortalidade em 0% após o tratamento sequencial dos três processos.	GILPAVAS; GOMEZ; GÁRCIA (2019)

CE50 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 50% dos organismos-testes; CE20 concentração efetiva que pode causar efeitos adversos a 20% dos organismos-testes; IC50 concentração inibitória que causa a inibição de 50% dos organismos testes; Pt-Co: escala platina cobalto; *Eficiência não Determinada.

Fonte: Autores (2023).

6.1. PROCESSOS BIOLÓGICOS

O tratamento biológico tem por principal processo a conversão dos resíduos biodegradáveis em produtos mais simples e inofensivos (AHMAD et al., 2015; POPLI E PATEL, 2015). A aplicação do processo biológico para o tratamento de efluentes coloridos é vantajoso, uma vez que, apresenta baixo custo, ecologicamente correto e produz menos lodo que outros processos de tratamento. Este tratamento requer menor quantidade de reagentes químicos, possui características de economia de energia, o processo é economicamente viável para ser aplicado em países em desenvolvimento e proporciona mineralização completa dos corantes (SAMASAMI et al., 2020). A Tabela 5 apresenta alguns dados de remoção de corante e seu efeito toxicológico após o tratamento por processo biológico.

No trabalho desenvolvido por Przystas; Godlewska; Sota (2012), onde investigou-se a descoloração do corante Azul de Evans e Verde Brilhante de trifenilmetano por meio de biomassa bacteriana e fúngica e o efeito da toxicidade do subprodutos da descoloração para as espécies *Daphnia magna* e *Lemna sp.*, os autores constataram que as cepas de bactérias removeram de forma mais eficiente o corantes Verde Brilhante de trifenilmetano e Azul Evans em condições de agitação do que em condições estáticas, atingindo remoção de até 98% em 24h. Para os fungos resultados semelhantes foram obtidos para os dois corantes, em condições de agitação a remoção atingiu 78% e 95% em 24h e 120h, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a influência das condições de oxigenação e a suspensão que esses organismos ficam no maio aquoso que afetam a atividade das enzimas (PRZYSTAS; GODLEWSKA; SOTA 2012).

No que tange a remoção de toxicidade após o tratamento biológico, os autores observaram que as soluções de corantes foram menos toxicas após seu tratamento para a

Daphnia magna e *Lemna sp.*. No caso do corante Verde Brilhante foi perceptível uma maior correlação entre a alta remoção com a diminuição da toxicidade para as espécies em comparação com o corante Azul Evans, isso podendo ser associado aos metabolitos formados durante o processo de degradação da molécula de corante, onde esses metabolitos podem ser tão tóxicos quanto a molécula original (PRZYSTAS; GODLEWSKA; SOTA, 2012).

Investigando a degradação de corante e o efeito toxicológico do efluente tratado por meio de tratamento biológico anaeróbio/aeróbio, Chaturvedi e colaboradores (2021) reportaram que a remoção de cor no efluente sintético com o Vermelho Congo foi de aproximadamente 98% no ambiente anaeróbio do reator AnA-RFBB (Anaeróbio Aeróbico - Biorreator de leito fixo recirculante), essa alta remoção em sistema anaeróbio é explicada pela clivagem das ligações azo cromóforos (−N=N−) via reação redox usando moléculas de corante azo como aceitadores de elétrons. Outro fator favorável a esta alta remoção de cor no sistema anaeróbio é a redução de custo de aeração incorrida na etapa aeróbia sucessiva. Mas essa etapa aeróbia ainda se torna importante para a decomposição dos subprodutos ou compostos não decompostos da etapa anaeróbia, justificado pelas intensidades baixas de absorbâncias após o tratamento aeróbio (CHATURVEDI et al., 2021).

Em relação a toxicidade do efluente colorido com vermelho congo tratado os autores perceberam que quando o efluente era tratado apenas com o reator anaeróbio a intensidade de bioluminescência caiu para 6×10^5, mas quando o tratamento era anaeróbio-aeróbio essa intensidade foi para $9{,}7 \times 10^5$ próximo a amostra controle 10×10^5 em 24 h de exposição. Isso indica que o nível de toxicidade aguda do AnATDW (efluente tratado no reator AnA-RFBB) reduziu significativamente e se tornou quase comparável ao da água destilada de controle, pode-se atribuir esse resultado ao maior grau de mineralização obtido no subsequente tratamento aeróbio de subprodutos tóxicos (como aminas aromáticas complexas) gerados durante o tratamento anaeróbico. A inibição de bioluminescência é um indicativo de mortalidade das bactérias, o efluente tratado no reator AnA-RFBB inibiu apenas 4,51%, enquanto o efluente sem tratamento inibiu 90%, em 24h (CHATURVEDI et al., 2021).

A partir dos trabalhos apresentados para a remoção de corante por processo biológico, constata-se que o consorcio de microrganismos presente no reator AnA-RFBB (Anaeróbio Aeróbico - Biorreator de leito fixo recirculante), destaca-se por apresentar alta eficiente de remover o corante Vermelho Congo em uma concentração significativa presente no efluente (200 mg/L), além de comprovar eficiência na degradação da molécula em metabolitos não tóxicos causando menos de 5% de mortalidade a espécie estudada. Assim, é possível inferir que o tratamento biológico é eficiente na remoção de cor e degradação das moléculas de corante, mesmo precisando de um tempo de residência hidráulica maior, porém é um processo que possui menor geração de lodo e necessidade de agentes químicos.

6.2. PROCESSOS FÍSICOS

Os processos físicos de tratamento de efluentes coloridos possuem por base o mecanismo de transferência de massa e apresentam alta eficiência de remoção de cor. Os métodos físicos são geralmente diretos e oferecem as seguintes vantagens: baixo custo, design simples, fácil operação da unidade, alta eficiência, menor necessidade de produtos químicos e nenhum efeito inibitório devido à presença de substâncias tóxicas (KHAN;

BHADRA; JHUNG, 2018; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). A Tabela 5 apresenta dados de remoção de corante e seu efeito toxicológico após o tratamento por processo físico.

Fernandes e colaboradores (2021) estudaram a síntese de alumina a partir de resíduos de alumínio e utilização desse adsorvente para a remoção de três corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal e Fucsina Básica em sistemas aquosos e o efeito tóxico do efluente tratado com a *Artemia salina* em 24 h de exposição. Os autores constaram que o corante Violeta Cristal quando removido com o adsorvente alumina tinha sua toxicidade reduzida, porém mesmo assim mais de 50% dos microcustáceos morreram em concentrações acima de 25 (%V/V). Já a Fucsina Básica após adsorção apresentou uma diminuição na porcentagem de morte da *A. Salina*, em concentrações de 100 (%V/V) aproximadamente 30% de mortalidade foi observada, mesmo assim isso não indica que este efluente não seja tóxico ao ambiente aquático. O Azul de Metileno foi o que teve maior redução e toxicidade após remoção com o adsorvente alumina, apresentando aproximadamente 20% de mortalidade em concentração 100 (%V/V). Com isso infere-se que diferentes mecanismos de adsorção regem o processo de remoção dos diferentes corantes no adsorvente alumina, necessitando assim a aplicação de adsorvente adequado para a remoção da molécula alvo ou a otimização dos parâmetros absortivos (FERNANDES et al., 2021).

Diante disso, percebe-se que o processo físico de adsorção é eficiente para a remoção de corantes em concentrações altas (100 mg/L) e redução de toxicidade ao ambiente aquático, uma vez que, o processo de transferência de massa remove a molécula e não gera metabolitos secundários, sendo esse um fator importante no efeito tóxico ao ambiente aquático. Ressalta-se que diversos estudos envolvendo a aplicação de várias processos físicos como filtração por membrana, ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica e adsorção são aplicados para a remoção de corantes têxteis, porém a literatura cientifica carece de estudos envolvendo processos físicos de remoção de corante têxtil e análise de toxicidade aquática, uma vez que, na presente pesquisa exploratório somente o trabalho supracitado foi identificado combinando remoção e efeito tóxico do efluente tratado com corante têxtil.

6.3. PROCESSOS QUÍMICOS

As tecnologias químicas de tratamento de efluentes coloridos costumam ser mais caras quando comparadas aos tratamentos biológicos e físicos, exceto as tecnologias eletroquímicas. Algumas das desvantagens dos métodos de remoção de corantes químicos que os tornam pouco atraentes para uso comercial são a necessidade de equipamentos adequados, alta energia elétrica para reatores e grandes quantidades de produtos químicos (SAMASAMI et al., 2020). A formação de metabólitos / subprodutos secundários tóxicos do processo de remoção de corante químico apresenta problemas adicionais de descarte dos efluentes coloridos tratados (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). A tabela 5 apresenta alguns processos químicos de remoção, degradação e mineralização de corantes por meio de processos químicos.

Em estudo conduzido por Lin e colaboradores (2014), investigando a degradação do corante Laranja II, a toxicidade a espécie *Daphnia magna* após 24h de exposição ao efluente tratado e os mecanismos de reação eletro-Fenton, os autores projetaram quatro sistemas:

a) CF/N_2 (O CF é o catodo de feltro de carbono onde serão gerados o peroxido de hidrogênio e o íon ferroso), sistema em que o gás nitrogênio era inserido;

b) CF/N_2/Fe^{3+} onde adicionou Fe^{3+} no compartimento catódico;

c) CF/O_2 adição de oxigênio durante todo o processo para saturação;

d) CF/O_2/ Fe^{3+} adição dos íons de ferro no meio saturado de oxigênio.

Nos quatro sistemas foi obtido uma remoção acima de 94% do corante laranja II, porém destaca-se o sistema CF/O_2/ Fe^{3+} por apresentar uma remoção de 96,5% do corante e uma redução de DQO acima dos 51%, isso está associado a maior geração dos radicais hidroxilas pela reação de Fenton em comparação do sistema sem Fe^{3+}, ainda pode atribuir aos resultados os radicais ativos produzidos no compartimento catódico (LIN et al., 2014).

Já o efeito tóxico do efluente tratado (sistema CF/O_2/ Fe^{3+}) a espécie *Daphnia magna,* os autores inferiram que nos tempos iniciais do tratamento a 5 min, 100% da amostra da espécie ficou imobilizada por conta da elevada toxicidade do corante, uma imobilidade maior que o controle, porém quando o tratamento avança e atinge 60 min a imobilidade da *Daphnia magna* atinge aproximadamente 0%. A elevada toxicidade nos tempos inicias do tratamento está associado aos metabolitos intermediários do corante indicando que estes são mais tóxicos que a molécula original. Por fim, ficou constatado que o processo de eletro-Fenton em tempo adequado é possível a mineralização da molécula de corante em compostos não tóxicos a espécie estudada (LIN et al., 2014).

Luna e colaboradores (2014) avaliando o tratamento com foto-Fenton para a remoção dos corantes Verde Vant 3, Preto Reativo 5, Laranja ácido 7, Amarelo 3 e Vermelho 17 e o efeito na toxicidade das espécies *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Daphnia similis*, constataram que o tratamento foi eficiente em mais de 99% para remover os corantes estudados, exceto o Verder Vant 3, pois não teve sua eficiência determinada pois o meio oxidante gerado no processo foto-Fenton promoveu a oxidação da forma leuco diminuindo sua solubilidade em água e disponibilidade para o tratamento devido à precipitação (LUNA et al., 2014).

Em relação a toxicidade do efluente tratado para as espécies, os mesmos autores concluíram que o corante Preto Reativo 5 em 30 minutos de tratamento mostrou-se acentuadamente menos tóxico para a *Daphnia similis*, enquanto para *Pseudokirchneriella subcapitata* a toxicidade foi aumentada, isso associado aos compostos de degradação do corante que foram mais tóxicos para a alga do que para a *Daphnia*. Já em relação ao corante laranja ácido 7, nenhuma toxicidade foi observada durante o tratamento, mesmo que nos primeiros 5 min mais de 65% do corante já tinha sido degradado estes metabolitos não eram tóxicos. Para o corante vermelho 17 após 5 min de tratamento a toxicidade aumentou para as duas espécies, mesmo apenas 60% do corante sendo degradado, indicando assim a presença de intermediários sendo formados nessa fase inicial do tratamento. O Amarelo 3 não apresentou toxicidade para *Daphnia similis*, mas para a *Pseudokirchneriella subcapitata* inibiu o crescimento mesmo após 30 min de tratamento, mesmo o corante totalmente degradado os compostos gerados são altamente tóxicos a esta espécie. O Verde Vant 3 teve a toxicidade aumentada após 30 min de tratamento pois os produtos gerados eram mais tóxicos do que o corante original (LUNA et al., 2014).

Dias e colaboradores (2019) estudando a técnica de ozonização do corante Vermelho reativo 239 e seu efeito na bioluminescência da bactéria *Aliivibrio fischeri*

constataram que o processo de ozonização nos parâmetros de (20 mg / min) de ozônio e pH neutro apresentou eficiência de remoção de 95% da cor em aproximadamente 8 min. O processo de ozonização promoveu mudanças estruturais do corante indicando assim a oxidação do grupo naftaleno e do grupo cromóforo gerando assim metabolitos secundários. Com isso observou-se que nos minutos iniciais os metabolitos gerados eram mais tóxicos que o corante original, levando 50% dos organismos à redução de luminescência, porém quando o tempo de tratamento chegava a mais de 8 min os compostos gerados não apresentavam nenhuma toxicidade a espécie estudada levando nenhum organismo a não emitir luminescência, evidenciando assim que o tratamento é eficiente para a remoção de cor além de gerar metabolitos secundários não tóxicos quando respeitado o tempo adequado de degradação do corante (DIAS et al. 2019).

Por outro lado, Dória e colaboradores (2020) investigaram a oxidação eletroquímica do corante Azul Indantreno em um reator de fluxo de filtro-prensa e a toxicidade de efluente tratado a espécie *Raphidocelis subcapitata*, os autores constataram que a remoção do corante foi mais eficiente quando o eletrólito Na_2SO_4 e a densidade de corrente de 20 $mA.cm^{-2}$ foi utilizado removendo 90% em aproximadamente 60 min, este resultado é associado ao favorecimento da formação de ●OH (radical hidroxil) em correntes maiores, aumentando a degradação dos compostos orgânicos. Já em relação a toxicidade desse efluente tratado, a *Raphidocelis subcapitata* teve a redução do IC_{50} de 50% para 30% após 180 min de tratamento com a oxidação eletroquímica, aumentando assim a toxicidade em 20%. Essa elevação de toxicidade pode ser atribuída a solução Na_2SO_4 que tipicamente forma íons peroxidissulfato também conhecido por sofrer adsorção pelos organismos testados e aumentar o fator de inibição (DÓRIA et al., 2020).

Diante do exposto, é notório que os processos químicos em especial os oxidativos avançados (AOPs) têm o potencial de degradar até mesmo compostos orgânicos complexos em pequenas moléculas inorgânicas, usando o poder oxidativo dos radicais hidroxila. Destacando-se assim os resultados de Luna e colaboradores (2014) que alcançou a maior eficiência de remoção de cor para todos os corantes estudados, porém a toxicidade associada ao efluente tratado não seguiu a mesma tendência, indicando assim que muitos metabolitos secundários tóxicos foram gerados nesse tratamento e nas condições operacionais utilizadas. Em contra partida, o tratamento eletro-Fenton apresentou a redução da imobilidade após o fim do tratamento do efluente além de uma elevada remoção de cor, indicando assim que esse processo é promisso para aplicação industrial e proteção ao ambiente aquático. Com isso, conclui-se que os processos oxidativos avançados envolvendo reações de Fenton são promissores e que mais estudos envolvendo a degradação e mineralização das moléculas de corantes têxteis e o efeito do efluente tratado necessitam ser desenvolvidos proporcionado assim um espectro mais amplo para implementação industrial desse processo.

6.4. PROCESSOS COMBINADOS

Recentemente os pesquisadores vêm desenvolvendo pesquisas e explorando as vantagens operacionais dos processos de tratamento combinado. Uma vez que cada processo de remoção de corante tem suas próprias vantagens e desvantagens, uma combinação de diferentes técnicas poderia ser usada para obter uma remoção mais eficiente de corante têxteis de águas residuais. Um processo combinado é definido como um processo no qual duas ou mais etapas de tratamento são utilizadas sequencialmente para atingir a alta qualidade do efluente, ou seja, a água tratada (SAMASAMI et al., 2020).

A Tabela 5, apresenta processos combinados recentes de remoção, degradação e mineralização de corantes têxteis e o efeito toxicológico do efluente tratado.

Bilinska e colaboradores (2020) estudaram a aplicação de ozonização catalítica com carvão ativado como etapa de polimento após eletrocoagulação de efluente têxtil industrial e o efeito tóxico do efluente resultante na bactéria *Vibrio fischeri* após 15 min de exposição. Os autores constataram que o experimento de eletrocoagulação como tratamento primário em condições de 8 min e densidade de correntes de 5 A/m^2 foram suficientes para remover 84% da cor do efluente industrial, mesmo essa remoção sendo considerada alta o percentual restante ainda é prejudicial ao ambiente aquático e necessita de remoção. Diante disso foi realizada uma etapa de polimento por ozonização catalítica utilizando o carvão ativado como meio catalítico, a remoção de cor atingiu aproximadamente 99% após 30 min de tratamento. Essa remoção é associada ao mecanismo catalítico que pode ser explicada por uma das três ações possíveis.

- A adsorção de ozônio na superfície do catalisador resultando na formação de espécies ativas que reagem com a molécula orgânica não adsorvida;
- A reação da molécula orgânica adsorvida com a molécula de ozônio gasoso ou aquoso;
- A adsorção de ozônio e molécula orgânica e sua reação subsequente na superfície do catalisador.

Devido ao complexo meio de reação e ao papel visível do carvão ativado na adsorção, nenhum desses mecanismos pode ser excluído podendo associar um sinergismo das três ações de forma simultânea (BILINSKA et al., 2020).

Em relação a toxicidade do efluente têxtil tratado após o processo combinado de eletrocoagulação mais a ozonização catalítica com carvão ativado para o *Vibrio fischeri* a toxicidade foi reduzida em comparação com as outras configurações do tratamento de polimento estudado. O valor de EC_{50} foi bem inferior indicando assim que a combinação da eletrocoagulação como tratamento primário combinado com o tratamento de polimento foi eficaz para a degradação da molécula de corante e os metabolitos gerados não eram tão tóxicos quanto a molécula original (BILINSKA et al., 2020).

Combinando o processo biológico com oxidação foto-Fenton para a degradação do corante Vermelho Remazol e avaliação do efeito da toxicidade do efluente tratado as espécies *Vibrio fischeri* e *Artemia salina,* Punzi e colaboradores (2015) constataram que o tratamento biológico em reator anaeróbio conseguiu remover 96% de cor no tempo de residência hidráulica de 6 dias para todas as concentrações de fosfato e cloreto de sódio estudada, porém a redução da absorbância de UV não foi observada, apenas uma mudança do máximo de absorbância de 290 para 267 nm indicando assim que as estruturas aromáticas do corante não foram degradadas durante o processo biológico. Já no tratamento posterior de foto-Fenton em todas as concentrações de fosfato, cloreto de sódio, Fe^{2+} e peroxido de hidrogênio a redução da absorbância foi superior a 90%, indicando assim que as moléculas foram degradas de forma mais efetiva que o tratamento biológico (PUNZI et al., 2015).

Os autores analisaram o efeito tóxico para ambas as espécies utilizando o efluente bruto, tratado biologicamente e após a oxidação foto-Fenton. Para o *Vibrio fischeri* o efluente bruto é moderadamente toxico, mas quando tratado biologicamente a toxicidade aumenta levando o EC_{20} a menos de 7%, porém após o tratamento de foto-Fenton na ausência de cloreto de sódio no efluente a toxicidade é significativamente reduzida para

EC_{20} de 87%. Já no caso da *Artemia salina* no efluente bruto não indicou toxicidade a espécie, no tratamento biológico o comportamento foi semelhante ao *Vibrio Fischeri* com um aumento de toxicidade levando o EC_{20} a menos 60%, porém quando o tratamento foto-Fenton foi aplicado na ausência de cloreto de sódio o EC_{20} foi superior a 94%. Esses resultados indicam que o tratamento combinado é eficiente para a degradação do corante a compostos menos tóxicos e destaca a importância da dessalinização do efluente têxtil antes do lançamento no ambiente aquático (PUNZI et al., 2015).

Avaliando o processo combinado de eletrocoagulação (EC), oxidação eletroquímica (OE) e carvão ativado (CA), para a degradação de efluente real e o efeito tóxico do efluente tratado com *Artemia salina* após 24h de exposição, Gilpavas; Gomez; Garcia (2020) constataram que o tratamento acoplado de eletrocoagulação e oxidação eletroquímica obteve uma remoção superior a 95% de cor no efluente, onde a eletrocoagulação atua na desestabilização de sólidos em suspensão e, portanto, é altamente eficiente na degradação de corantes, enquanto a oxidação eletroquímica é explicada pela oxidação química dos poluentes com radicais •OH formados nos eletródos onde este tipo de reação é mais eficiente com compostos solúveis (por exemplo, detergentes presentes em baixas concentrações). Porém após essa combinação de tratamento foi perceptível absorbâncias em 230 a 290 nm atribuídos a anéis benzênicos e a 660 nm atribuído ao corante índigo permanecendo esse efluente tóxico pela presença de compostos secundários, mesmo com pouca ou nenhuma presença de cor.

Diante disso, os autores avaliaram o efeito tóxico para a *Artemia salina* dos efluentes bruto, tratado com eletrocoagulação (EC), a combinação de oxidação eletroquímica e eletrocoagulação (EC + OE) e o sequencial dos dois processos mais a adsorção por carvão ativado (EC + OC + CA). O primeiro efluente apresentou alta toxicidade, matando 100% da espécie em 24h isso pode ser explicado pela presença de alto teor de corantes e de algumas das matérias primas utilizadas no processo têxtil. O terceiro efluente (EC + OC) teve uma elevação de toxicidade em relação ao segundo (EC) atingindo a mortalidade de 96% da espécie estudada, esse aumento de toxicidade pode ser devido à formação de compostos organoclorados, bem como de oxidantes residuais secundários que permaneceram na mistura de reação após 30 min de EC. Já no quarto efluente (EC + OC + CA) o tratamento foi altamente eficiente para remoção da toxicidade obtendo 0% de mortalidade que pode ser atribuído a reação do AC com cloro livre para produzir compostos orgânicos contendo oxigênio na superfície do carbono ou CO_2 como produto final (GILPAVAS; GOMEZ; GARCIA, 2020).

Os mesmos autores investigaram a combinação dos processos de eletrocoagulação (EC) com foto-Fenton (FF) e carvão ativado (CA) para a remoção de cor do mesmo efluente industrial e análise da toxicidade para a espécie *Artemia salina* (GILPAVAS; GOMEZ; GARCIA, 2019). Constataram que após o tratamento acoplado de eletrocoagulação e foto-Fenton (EC + FF) foi percebido uma remoção de cor de 99% no efluente. Foi perceptível também a degradação da molécula de corante pois as principais bandas de adsorção do efluente bruto foram eliminadas após o tratamento acoplado (EC + FF), isso devido que alguns dos compostos orgânicos foram degradados e/ou oxidados pelas espécies oxidantes gerados durantes o processo de foto-Fenton. Já em relação ao efeito tóxico para a *Artemia salina* aos quatro efluentes contatou-se que:

I. Efluente bruto: foi fortemente tóxico a espécie estudada, ocasionado 100% de mortalidade;

II. Efluente tratado por EC: a toxicidade não foi alterada em relação ao efluente anterior, isso devido à alta concentração de DQO, cloro / hipoclorito residual e intermediários tóxicos.

III. Efluente tratado por EC+FF: mortalidade da espécie cai para 50%, ou seja, ainda tóxico devido à presença de subprodutos tóxicos intermediários bem como de oxidantes residuais secundários que permaneceram na mistura de reação;

IV. Efluente tratado por EC + FF + CA: removeu por totalidade a toxicidade do efluente, mortalidade da espécie em 0% esse resultado é associado ao carvão ativado que pode reagir com o cloro livre para produzir compostos orgânicos contendo oxigênio na superfície do carbono ou CO_2 como produto final.

Portanto, é evidente que o processo combinado de tratamento de efluentes têxteis é eficiente para a remoção, degradação e mineralização das moléculas de corantes como também a redução de toxicidade após aplicação do tratamento. Todos os estudos combinados aqui apresentados demonstraram elevada ou total remoção de toxicidade do efluente tratado ao ambiente aquático, indicando assim que os processos sequenciais são eficientes a degradação das moléculas originais a compostos intermediários não tóxicos e até mesmo a sua mineralização. Porém mais estudos ainda são necessários combinando outros processos e averiguando suas eficiências de remoção de cor e toxicidade, como também os custos energéticos, demanda de agente químicos e complexidade de operacionalização para que se possa averiguar a aplicabilidade dos processos sequenciais em âmbito industrial

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES FUTURAS

Com esta revisão pode-se concluir que os corantes têxteis são numerosos e diversos em termos de sua classificação quanto a química (azo, xanteno, índigo, entre outros) e aplicação (insolúveis (cuba, dispersos, enxofre e pigmentos) e solúveis (ácidos e básicos). Esses corantes apresentam moléculas altamente estáveis quimicamente e possuindo baixa degradabilidade. A sua presença nos corpos receptores sem tratamento causa efeitos tóxicos acumulando-se na cadeia alimentar e afetando todo o nível trófico.

Os processos de tratamento biológicos, químicos e físicos são eficientes a remoção, degradação e mineralização dessas moléculas, porém processos combinados apresentam vantagens por suprir deficiências pontuais dos processos individuais, obtendo um efluente com baixo ou nenhum efeito tóxico ao ambiente aquático devido a degradação da molécula original em compostos intermediários não tóxicos.

As legislações do Brasil e do estado de Minas Gerais restringem a presença de corantes por fontes antrópicas nos efluentes tratados e exige estudos do seu efeito tóxico no ambiente aquático, necessitando assim que as fontes poluidoras apliquem processos capazes de remover ou eliminar esses compostos e sua toxicidade.

Sugere-se por trabalhos futuros:

- Estudos com diferentes níveis tróficos analisando os efeitos tóxicos de efluentes reais ou simulados com corantes têxteis antes e após seu tratamento.
- Estudos que identifiquem os mecanismos de ação dos corantes nos organismos aquáticos.
- Estudos com processos físicos envolvendo a toxicidade dos efluentes e/ou corantes têxteis tratados ao ambiente aquático
- Estudos com os processos de remoção, degradação e mineralização com efluentes reais têxteis e o efeito tóxico desse efluente tratado no ambiente aquático

REFERÊNCIAS

[1] AHMAD, K.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHUONG, C. S.; HATOON, A.; WANI, W. A.; KUMAR, R.; RAFAUTLLAH, M. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. RSC Advances, v. 39, n. 5, p. 30801-30818, 2015.

[2] BARATHI, S.; KARTHIK, C.; NADANASABAPATHI, S.; PADIKASAN, I. A. Biodegradation of textile dye Reactive Blue 160 by Bacillus firmus (Bacillaceae: Bacillales) and non-target toxicity screening of their degraded products. Toxicology Reports, v. 7, p. 16-22, 2020.

[3] BERRADI, M.; ESSAMRI, A.; HARFI, A. E. Discoloration of water loaded with vat dyes by the membrane process of ultrafiltration. J. Mater. Environ. Sci., v. 4, n. 7, p. 1098-1106, 2016.

[4] BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUAG, M.; CHERKAOUI, O.; BACHIRI, A. E.; HARFI, A. E. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. Heliyon, v. 5, n. 11, p. 1-11, 2019.

[5] BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N.; CHUANLONG, L.; HANG, W.; HONGBO, H.; WEI, W.; XUEHONG, Z. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. Reactive Blue 19 dye. Chemical Engineering Research and Design, v. 129, p. 384-390, 2018.

[6] BILINSKA, L.; BLUS, K.; FOSZPANCZYK, M.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Catalytic ozonation of textile wastewater as a polishing step after industrial scale electrocoagulation. Journal of Environmental Management, v. 265, p. 110502, 2020.

[7] BOUJAADY, H. E.; MOURABET, M. RHILASSI, A. E.; BENNAMI-ZIATNI, M.; HAMRI, R. E.; TAITAI, A. Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): kinetic and thermodynamic studies. J. Mater. Environ. Sci., v. 11, n. 7, p. 4049-4063, 2016.

[8] BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Resolução CONAMA 357 de 17 Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d' água e diretrizes ambientais. Brasília: 2005.

[9] BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Resolução CONAMA 430 de 16 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília: 2011.

[10] CAI, H.; LIANG, J.; NING, X.; LAI, X.; LI, Y. Algal toxicity induced by effluents from textile-dyeing wastewater treatment plants. Journal of Environmental Sciences, v. 91, p. 199-208, 2020.

[11] CHATURVEDI, A.; RAI, B. N.; SINGH, R. S.; JAISWAL, R. P. Comparative toxicity assessment using plant and luminescent bacterial assays after anaerobic treatments of dyeing wastewater in a recirculating fixed bed bioreactor. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 4, p. 105466, 2021.

[12] CHECKER F. M.; DORTA D. J.; OLIVEIRA, D. P. de. Advances in Treating Textile Effluent, IntechOpen, P. Hauser (Ed.), P. 28-48, 2011.

[13] CLARK, M. Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Applications of Dyes, v. 2 in Woodhead Publishing Series in Textiles, p. 316, 2011.

[14] COTILLAS, S.; LLANOS, J.; CANIZARES, P.; CLEMATIS, D.; CERISOLA, G.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation. Electrochimica Acta, v. 263, p. 1-7, 2018.

[15] DIAS, N. C.; BASSIN, J. P.; SANT'ANNA, G. L. jr.; DEZOTTI, M. Ozonation of the dye Reactive Red 239 and biodegradation of ozonation products in a moving-bed biofilm reactor: Revealing reaction products and degradation pathways. International Biodeterioration e Biodegradation, v. 144, p.104742, 2019.

[16] DÓRIA, A. R.; PUPO, M.; SANTOS, G. de O. S.; VILAR, D. da S.; TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R.; CAVALCANTI, E. B.; EQUILUZ, K. I. B.; BANDA, G. R. S. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with Raphidocelis subcapitata and Lactuca sativa. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 198, p. 110659, 2020.

[17] ES-SAHBANY, H.; BERRADI, M.; BASSIR, S.; NKHILI, S.; BELFAQUIR, M.; EL YOUBI, M. S. Valorization of moroccan clay: Application to the adsorption of cobalt ions contained in wastewater synthesized. Moroccan Journal of Chemistry, v. 6, n. 1, p. 6, 2018.

[18] FAZAL, T.; MUSHTAQ, A.; REHMAN, F.; KHAN, A.U.; RASHID, N.; FAROOQ, W.; REHMAN, W. S.; XU, J. Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, n. 3, p. 3107-3126, 2018.

[19] FERNANDES, E. P.; SILVA, T. S.; CARVALHO, C. M.; SELVASEMBIAN, R.; CHAUKURA, N.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; MANEGHETTI, S. M. P.; MEILI, L. Efficient adsorption of dyes by γ-alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 5, p. 106198, 2021.

[20] FRANCO, J. H.; SILVA, B. F. da; DIAS, E. F. G.; CASTRO, A. A. de; RAMALHO, TEODORICO, C.; ZANONI, M. V. B. Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 160, p. 114-126, 2018.

[21] GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V.; GHALY, A. Chemical engineering e process technology production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. J. Chem. Eng. Process. Technol., 2014.

[22] GILPAVAS, E.; GOMEZ, I. D.; GARCIA, M. A. G. Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: Optimization and toxicity assessment. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 878, p. 114578, 2020.

[23] GILPAVAS, E.; GÓMEZ, I. D.; GARCÍA, M. A. G. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H2O2/Fe2+/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. Science of The Total Environment, v. 651, p. 551-560, 2019.

[24] GURSES, A.; AÇIKYLDIZ, M.; GUNES, K.; GURSES, M. S. Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. In: Dyes and Pigments, SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham. p. 13-29, 2016.

[25] HUSSAIN, B.; YASSEN, H.; GHANIM, K.; AL-MISNED, F.; QUASIN, M.; AL-MULHM, N.; MAHBOOD, S. A study on risk assessment of effect of hematoxylin dye on cytotoxicity and nephrotoxicity in freshwater fish: Food and water security prospective research. Saudi Journal of Biological Sciences, v. 28, n. 4, p.267-2271, 2021.

[26] KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

[27] KHAN, N. A.; BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H. Heteropoly acid-loaded ionic liquid@metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel. Chemical Engineering Journal, v. 334, p. 2215-2221, 2018.

[28] KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOSHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. Journal of Cleaner Production, v. 87, p. 50-57, 2015.

[29] KHATRI, A.; WHITE, M.; PADHYE, R.; MOMIN, N. H. The use of reflectance measurements in the determination of diffusion of reactive dyes into cellulosic fiber. Color Research e Application, v.39, n. 1, p. 63-69, 2014.

[30] KOKTURK, M.; ALTINDAG, F.; OZHAN, G.; ÇALIMLI, M. H.; NAS, M. S. Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of Danio rerio. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology e Pharmacology, v. 242, p. 108947, 2021.

[31] LEME, D. M.; OLIVEIRA, G. A. R. de; MEIRELES, G.; BRITO, L. B.; RODRIGUES, L. de B.; OLIVEIRA, D. P. de. Eco- and Genotoxicological Assessments of Two Reactive Textile Dyes. Journal of Toxicology and Environmental Health, v. 78, n. 5, p. 287-300, 2015.

[32] LIM, S. L.; CHU, W. L.; PHANG, S. M. Use of chlorella vulgaris for bioremediation of textile wastewater. Health Policy, v. 94, n. 2, p. 101-110, 2010.

[33] LIM, S.; CHUNG, W.; KIM, H. LEE, S. The influence of housing tenure and marital status on smoking in South Korea. Health Policy, v. 94, n. 2, p. 101-110, 2010.

[34] LIN, H.; ZHANG, H.; WANG, X.; WANG, L.; WU, J. Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity Evolution. Separation and Purification Technology, v. 122, p. 533-540, 2014.

[35] LUNA, L. A.; SILDA, T. H. G. da; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMOROW, F.; UMBUZEIRA, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 276, p. 332-338, 2014.

[36] LUNA, L. A.; SILVA, T. G. da; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMOROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 276, p. 332-338, 2014.

[37] METHNENI, N.; MORALES-GONZÁLEZ, J. A.; JAZIRI, A.; MANSOUR, H. B.; FERANDES-SERRANO, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. Environmental Research, v. 196, p. 110956, 2021.

[38] MEZOHEGYI, G.; VAN DER ZEE, F. P.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbono. Journal of Environmental Management, v. 102, p. 148-164, 2012.

[39] MILADINONA, P. M.; VASEVA, R. K.; LUKANOVA, V. R. On the synthesis and application of some mono- and dis-azo acid dyes. J. Chem. Technol. Metall., P. 51, 2016.

[40] MINAS GERAIS, SECRETARIA DO ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTAVEL (SEMAD). Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Minas Gerais: 2008.

[41] MOORTHY, A. K.; RATHI, B. G.; SHUKLA, S. P.; KUMAR, K.; BHARTI, V. S. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 82, p. 103552, 2021.

[42] MUZAMIL, K.; FAROOQ, A.; IRFAN, R.; DUY-NAM, P.; QAMAR, K. ZEESHAN, K.; HOIK, L.; ICK SOO, K. Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes. Carbohydrate Polymers, v. 174, p. 443-449, 2017.

[43] NAS, M. S.; KUYULDAR, E.; DEMIRKAN, B.; CALIMLI, M. H.; DERMIBAS, O.; SEN, F. Magnetic nanocomposites decorated on multiwalled carbon nanotube for removal of Maxilon Blue 5G using the sono-Fenton method. Scientific reports, v. 9, p. 1-11, 2019.

[44] OLIVEIRA, G. A. R. de; LEME, D. M.; LAPUENTE, J. de; BRITO, L. B.; PORREDÓN, C.; RODRIGUES, L. de B.; BRULL, N.; SERRET, J. T.; BORRÁS, M.; DISNER, G. R.; CESTARI, M. M.; OLIVEIRA, D. P. de. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. Chemico-Biological Interactions, v. 291, p. 171-179, 2018.

[45] POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, p. 405-420, 2015.

[46] PRZYSTAS, W.; GODLEWSKA, W. Z.; SOTA, W. G. Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products. Water, Air, e Soil Pollution, v. 223, p. 1581-1592, 2012.

[47] PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BORNER, R. A.; SVENSSON, B. M.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. Chemical Engineering Journal, v. 270, p. 290-299, 2015.

[48] RAJASIMMAN, M.; BABU, S. B.; RAJAMOHAN, N. Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor–Start-up, parameter optimization and performance analysis. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 72, p. 171-181, 2017.

[49] SAHOO, P.; PRAKASH, K.; KUMAR, S. Synthesis of an oxadiazole through an indole mediated single step procedure for selective optical recognition of Cu2+ ions. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 242, p. 299-304, 2017.

[50] SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. Process Safety and Environmental Protection, v. 143, p. 138-163, 2020.

[51] SANCHEZ, M. Dyeing of denim yarns with non-indigo dyes. Manufacture, Finishing and Applications. Woodhead Publishing Series in Textiles. Denim, P. 10-157, 2015.

[52] SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

[53] SARAVANAN R.; GUPTA V.K.; MOSQUERA E.; GRACIA F. Preparation and characterization of V2O5/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application. Journal of Molecular Liquids, v. 198, p. 409-412, 2014.

[54] SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. Regional Studies in Marine Science, v. 45, p. 101802, 2021.

[55] SIDDIQUA, U. H.; SHAUKAT, Z.; MUNAWAR, I.; TANVEER, H. Relationship between structures and dyeing properties of reactive dyes for cotton dyeing. Journal of Molecular Liquids, v. 241, p. 839-844, 2017.

[56] Society of Dyers and Colourists – SDC . Society of Dyers and Colourists Introduction to the Colour Index: Classification System and Terminology West Yorkshire, United Kingdom, p. 1-8, 2013.

[57] TAHIR, U.; YASMIN, A.; KAHAN, U. H. Phytoremediation: Potential flora for synthetic dyestuff metabolismo. Journal of King Saud University – Science, v. 28, n. 2, p. 119-130, 2016.

[58] TKACZK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. Science of The Total Environment, v. 717, p. 137222, 2020.

[59] TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. Science of The Total Environment, v. 717, p. 137222, 2020.

[60] WAN, Z.; JIAO, LI, D.; JIÃO, T.; OUYANG, X.; CHANG, L.; WANG, X. Bifunctional MoS2 coated melamine-formaldehyde sponges for efficient oil–water separation and water-soluble dye removal. Appl. Mater. Today, p. 9, 2017.

[61] WANG, X.; GUAN, W.; PAN, J. MAO, H.; GUAN, W.; YAN, Y. Preparation of magnetic imprinted polymer particles via microwave heating initiated polymerization for selective enrichment of 2-amino-4-nitrophenol from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, v. 178, p. 85-92, 2011.

[62] YAMAGAMI, A.; KAWANO, K.; FUTAKI, S.; KURAMOCHI, K.; TSUBAKI, K. Syntheses and properties of second-generation V-shaped xanthene dyes with piperidino groups. Tetrahedron, v. 73, p. 7061-7066, 2017.

[63] ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H.; HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. Arabian Journal of Chemistry, v. 10, p. S3595-S3606, 2017.

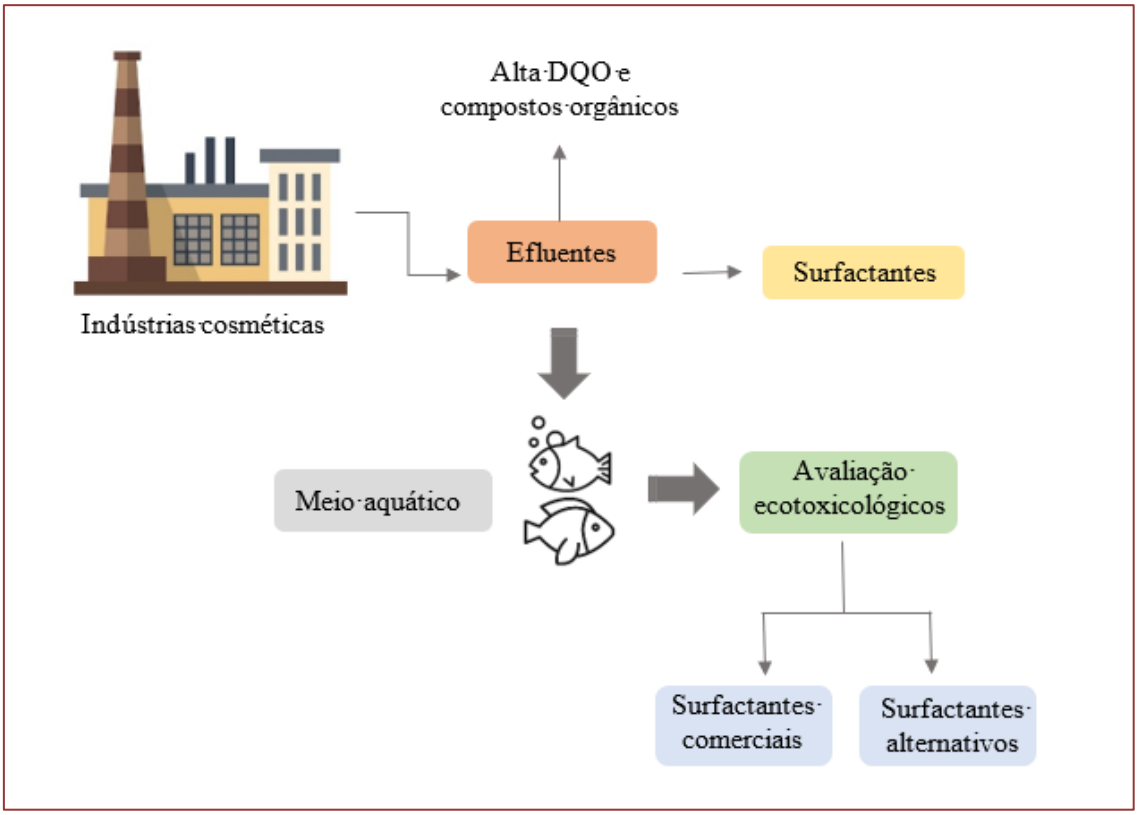
Capítulo 2

Ecotoxicologia aquática dos surfactantes no contexto dos efluentes da indústria de cosméticos

Bárbara Franca dos Santos
Keivison Almeida Monteiro
Alex Filipe Ramos de Sousa
Karina Esther Vasquez Sanjuan
Aline Aparecida dos Santos Silva
Víctor Gerardo Petro Hernández

Resumo: A indústria cosmética é geradora de efluentes que, de modo geral, apresentam alta DQO e concentração elevada de compostos orgânicos com baixa biodegradabilidade. Na composição das águas residuárias da indústria cosmética, destaca-se a presença dos surfactantes ou tensoativos, um dos componentes mais importantes em produtos destinados à higiene pessoal e tratamento capilar. Pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de avaliar os efeitos ecotoxicológicos aquáticos decorrentes da presença de surfactantes em efluentes destinados aos corpos d'água. Este capítulo objetivou revisar a literatura no que se refere aos efeitos ecotoxicológicos aquáticos dos surfactantes comerciais e alternativos no contexto da indústria cosmética. Percebe-se que os tensoativos contribuem para a alta toxicidade identificada nas águas residuárias provenientes deste segmento industrial. Os surfactantes alternativos apresentaram toxicidade aquática inferiores ou comparáveis aos surfactantes comerciais.

Palavras-Chave: Surfactantes; indústria cosmética; avaliação de toxicidade.



1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, observa-se que a indústria de cosméticos vem apresentando crescimento expressivo no Brasil. O país ocupou a quarta posição entre os maiores mercados consumidores de produtos de higiene pessoal e cosméticos no mundo no ano de 2019, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Japão (ABIHPEC, 2020). Especificamente dentro da América Latina, o Brasil possui a maior fatia do mercado, com 48,6% do mercado da região (ABIHPEC, 2019). Até o ano de 2017, apenas o Estado de Minas Gerais abrigava mais de 230 fábricas de cosméticos (ABIHPEC, 2017).

A indústria de cosméticos está dividida em cinco segmentos, que em ordem decrescente de vendas são: cuidados com a pele, cuidados com os cabelos, maquiagem, fragrâncias e outros (desodorantes, protetores solares etc.) (MELO et al., 2013). Os produtos mais utilizados na indústria cosmética incluem sabonetes, maquiagens, desodorantes, fragrâncias e protetores solares. Quando produzidos, contribuem para a geração de efluentes contendo possíveis contaminantes ambientais, como solventes, corantes, tensoativos não iônicos e aniônicos, branqueadores, tensoativos, fosfatos e polifosfatos (TONES et al., 2020). Tais compostos encontrados em efluentes cosméticos, quando descartados no meio ambiente sem tratamento adequado, são facilmente absorvidos por plantas e animais. Além disso, podem se acumular nas cadeias tróficas e causar efeitos toxicológicos devido às suas características mutagênicas e às vezes cancerígenas para os seres vivos (TONES et al., 2020).

Neste contexto, destacam-se os surfactantes e produtos que contenham estes tensoativos que, após o uso, são predominantemente despejados em estações de tratamento de esgoto e, em seguida, dispersos no meio ambiente por meio do lançamento de efluentes em águas superficiais e pelo descarte de lodo (LECHUGA et al., 2016).

O risco ambiental dos surfactantes depende da concentração final alcançada no meio aquático. Lechuga *et al.* (2016) ressalta que a concentração do surfactante e, portanto, seu possível efeito tóxico é reduzido pela degradação por meio da atividade microbiana que ocorrem no meio ambiente. No entanto, (PAULA et al., 2018) afirmam que esses compostos são tóxicos em baixas concentrações para vários organismos e devem ser removidos do efluente antes do lançamento em águas superficiais. O principal efeito tóxico dos surfactantes observado nos organismos é o aumento da permeabilidade da membrana celular. Esse fenômeno é causado pela interação dos surfactantes com as proteínas constituintes da parede celular dos microrganismos ou pela desnaturação celular, podendo levar à lise celular (PAULA et al., 2018). Ainda, existem algumas evidências de que vários desses compostos são persistentes no meio ambiente e impactam os organismos de diferentes maneiras, como mudanças na reprodução e nos ciclos biogeoquímicos (VITA et al., 2018).

A crescente preocupação da indústria cosmética com o impacto de sua cadeia de suprimentos sobre o meio ambiente, a sustentabilidade das matérias-primas e a biodiversidade aumenta a necessidade de garantir que o produto final tenha um impacto ambiental menor. Após o uso, uma quantidade significativa desses produtos entra no fluxo de águas residuais e pode acabar no meio aquático. Produtos de higiene pessoal entram no ambiente aquático e seus potenciais efeitos tóxicos na biota, particularmente em organismos aquáticos, são motivo de grande preocupação. Muitas matérias-primas estão presentes em uma formulação cosmética e muitas apresentam preocupações potenciais com o meio ambiente. Porém, poucas pesquisas avaliaram o impacto ambiental dos produtos de higiene pessoal (VITA et al., 2018).

Ressalta-se ainda que vários ingredientes de produtos de higiene pessoal são encontrados em níveis elevados no esgoto doméstico após o uso, como antimicrobianos, fragrâncias sintéticas, surfactantes e filtros; no entanto, o tratamento das águas residuais não é projetado especificamente para remover esses componentes (VITA *et al.*, 2018).

Diante do exposto, o presente capítulo objetivou realizar uma revisão da literatura sobre a toxicologia dos surfactantes utilizados em produtos cosméticos sobre organismos aquáticos. Esta revisão foi organizada da seguinte forma: a) definição e aplicação dos surfactantes; b) efeitos e ensaios ecotoxicológicos aquáticos dos surfactantes; c) legislação referente aos surfactantes no lançamento de efluentes; d) tratamento de efluente visando a remoção de surfactantes.

2. METODOLOGIA

O presente capítulo foi realizado por meio da seleção e análise da literatura científica considerando os seguintes critérios:

I. Banco de coleta de dados relevantes: os recursos bibliométricos utilizados foram o Science Direct e Scielo para a recuperação de artigos.

II. Período de publicação: foram buscadas publicações dos últimos dez anos. As publicações coletadas foram do ano de 2013 até 2021.

III. Palavras-chave relevantes: as principais palavras chaves utilizadas em diversas combinações foram “efluentes”, “surfactantes”, “ecotoxicologia” e “indústria de cosméticos”.

IV. Seleção das referências com base na análise do conteúdo.

3. DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS SURFACTANTES

Os surfactantes são um dos componentes mais importantes em produtos detergentes, como por exemplo, os shampoos fabricados pelas indústrias de cosméticos capilares. Também chamados de agentes tensoativos, os surfactantes têm como característica uma ou várias cadeias de hidrocarbonetos que formam a parte lipofílica da molécula e um ou vários grupos polares que formam a parte hidrofílica (LECHUGA et al., 2016). Ou seja, os surfactantes consistem em compostos anfifílicos com uma cabeça hidrofílica (polar) e uma cauda de hidrocarboneto hidrofóbica (não polar), o que os torna solúveis em líquidos polares e não polares (FREELING, et al., 2019).

Esses agentes tensoativos podem possuir diferentes comprimentos e diferentes graus de insaturação nas cadeias de hidrocarbonetos, bem como diferentes grupos polares, fato que dá origem a uma grande variedade decompostos surfactantes com diferentes propriedades e aplicações variadas (LECHUGA *et al.*, 2016).

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a carga iônica da parte hidrofílica da molécula (não iônica, aniônica, catiônica, anfotérica) na solução aquosa, (FREELING, *et al.*, 2019). Constituem uma classe de compostos químicos com propriedades físicas únicas, incluindo sua capacidade de modificar completamente as propriedades superficiais e interfaciais e serem capazes de se automontar em micelas. Essas propriedades permitem a aplicação de surfactantes para modificar as características de umedecimento e detergência, no deslocamento de fases líquidas por meios porosos e para (des)estabilizar dispersões. Devido a essas propriedades, esse grupo de produtos químicos está presente em nosso dia a dia de inúmeras maneiras, sendo aplicados nas indústrias têxtil, de couro, alimentícia, cosmética, farmacêutica, de limpeza doméstica e outras detergentes (CARDOSO et al., 2021).

Os tensoativos aniônicos e não iônicos representam os maiores volumes de produção de surfactantes (FREELING, et al., 2019). Os surfactantes aniônicos, historicamente o tipo mais antigo e comum de surfactantes, têm sido usados com sucesso em biotecnologia e outros processos industriais, incluindo a indústria de cosméticos. Os surfactantes não iônicos são amplamente usados como emulsificantes, agentes umectantes e agentes de estabilização de espuma (LECHUGA et al., 2016). Percebe-se que os surfactantes são usados globalmente em grandes quantidades como ingredientes ativos de detergentes domésticos e industriais. Devido às suas propriedades tensoativas, encontram ampla aplicação na produção de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, tintas e vernizes, alimentos, plásticos e pesticidas (FREELING, et al., 2019).

A produção global de surfactantes atingiu 17,6 milhões de toneladas em 2015 (Freeling, *et al.*, 2019). Em âmbito mundial, os tensoativos aniônicos respondem por 50% do mercado, enquanto os não iônicos correspondem a 40% – o restante se divide entre os catiônicos e anfóteros. No Brasil, a participação de aniônicos é um pouco maior; chega a cerca de 60%. O mercado nacional tem suas peculiaridades. Cerca de 60% das vendas de tensoativos se destina à limpeza doméstica, enquanto 10%, para os segmentos de higiene pessoal e de cosméticos (PACHIONE, 2020).

Os etoxilatos de álcool graxo (FAEs) representam o grupo economicamente mais importante de surfactantes não iônicos. FAEs comerciais geralmente consistem em uma mistura de vários homólogos que diferem no comprimento da cadeia alquil e grau de etoxilação. FAEs são amplamente utilizados em detergentes domésticos e comerciais, produtos de limpeza doméstica e produtos de higiene pessoal. Assim, o descarte de FAEs ocorre principalmente no ralo, por meio de sistemas de esgoto e em estações de tratamento de águas residuais municipais (LECHUGA et al., 2016).

3.1. SURFACTANTES ALTERNATIVOS

A fim de preservar e proteger o meio ambiente, em 2015, os membros das Nações Unidas implementaram os "Objetivos de Desenvolvimento Sustentável - ODS", chamando a atenção para ações para cessar a poluição, proteger os ecossistemas aquáticos e terrestres, mantendo a indústria sustentável e o crescimento econômico. O objetivo desse movimento é acabar com a pobreza, conservar o planeta e garantir que todas as pessoas desfrutem de paz e prosperidade até 2030 (ONU, 2015). Como o progresso da sociedade é inatingível sem produtos químicos (incluindo os potencialmente prejudiciais), o conceito de Química Verde foi lançado durante a década de 1990 e as publicações neste campo estão em constante crescimento (KUSUMAHASTUTI et al., 2021).

Houve desenvolvimentos notáveis no campo da Química Verde nos últimos trinta anos. Neste contexto, para superar as preocupações ambientais, há um interesse crescente em desenvolver novos surfactantes com propriedades ativas de superfície melhoradas e menor impacto ambiental (CARDOSO et al., 2021).

MELO et al. (2013) e LECHUGA et al. (2016) concordam que, devido ao uso massivo de surfactantes em detergentes e formulações cosméticas e seu subsequente descarte em sistemas aquáticos, é necessário que os surfactantes sejam o mais ecologicamente corretos possível. Assim, para reduzir a toxicidade observada no efluente tratado, deve-se considerar a substituição de matérias-primas tóxicas como surfactantes por outras menos nocivas, obtendo-se surfactantes de baixa toxicidade após testes para verificar se não há alterações indesejáveis na qualidade do produto final.

Uma classe de substâncias químicas 'verdes' que recebem grande atenção são os líquidos iônicos (ILs). Os ILs são sais, predominantemente constituídos por cátions orgânicos, com a propriedade amplamente reconhecida de um ponto de fusão abaixo de 100 °C (KUSUMAHASTUTI et al., 2021). Os líquidos iônicos (ILs) surgiram como uma classe alternativa e, em suma, esses compostos são sais orgânicos, compostos de grandes cátions orgânicos e ânions orgânicos / inorgânicos, que resultam em deslocalização de carga e baixas temperaturas de fusão (CARDOSO et al., 2021).

O crescente interesse e a expansão do número de publicações em ILs é principalmente devido às propriedades físico-químicas únicas de certos ILs, por exemplo, baixa pressão de vapor, não inflamabilidade, estabilidade eletroquímica e térmica, alta condutividade iônica. Isso os torna um componente desejável frequentemente rastreado para diferentes campos de pesquisa e aplicações, por exemplo, como solventes alternativos. Os LIs têm sido amplamente estudados no campo da química verde e têm sido indicados como "produtos químicos verdes" (devido à sua síntese a partir de compostos sustentáveis) e, portanto, como alternativas promissoras para vários produtos químicos (KUSUMAHASTUTI et al., 2019).

Os líquidos iônicos tensoativos derivados de 24 L- fenilalanina (SAILs) foram estudados por KUSUMAHASTUTI et al. (2021) e compreendem ILs que também têm uma atividade de um surfactante, pois contêm grandes cadeias de carbono hidrofóbicas na parte catiônica, na parte aniônica ou em ambas. Os cátions mais usados em SAILs são imidazólio, pirrolidínio, piridínio e amônio quaternário. A longa cadeia de carbono dos SAILs fornece propriedades de auto-organização para esses compostos em solução aquosa, que é análoga aos surfactantes convencionais. Líquidos iônicos tensoativos derivados de 24 L-fenilalanina (SAILs) são ILs que também têm uma atividade de um surfactante, pois contêm grandes cadeias de carbono hidrofóbicas na parte catiônica, na parte aniônica ou em ambas.

Lechuga et al. (2016) ressaltam que o uso de biossurfactantes, surfactantes naturais produzidos por microrganismos que são biodegradáveis, apresentam baixa toxicidade e podem ser produzidos a partir de substratos renováveis e menos caros do que surfactantes sintéticos.

Em complemento a Lechuga et al. (2016), Johann et al. (2016) apontam biossurfactantes como ramnolipídios como alternativas promissoras aos surfactantes químicos em uma variedade de aplicações. Mono-ramnolipídios são alternativas ambientalmente amigáveis para surfactantes químicos. Rhamnolipídios compreendem biossurfactantes glicolipídicos que ganham cada vez mais atenção para possível uso em diferentes campos industriais. São produzidos por várias cepas microbianas, mas a principal espécie produtora é o patógeno humano Pseudomonas aeruginosa. Rhamnolipídios juntamente com outros biossurfactantes como soforolipídios têm vantagens ambientalmente relevantes em relação aos tensoativos químicos. Eles são produzidos a partir de recursos renováveis como glicose ou óleo vegetal. Uma melhor degradação biológica em comparação com as contrapartes químicas é referida, o que é importante, uma vez que vários surfactantes químicos típicos usados em reagentes de lavagem ou limpeza, como alquilbenzeno sulfonatos lineares (LAS), deixam 5 –10% de sua estrutura molecular como resíduos no meio ambiente.

4. EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS AQUÁTICOS DOS SURFACTANTES

Após o uso, os surfactantes e seus derivados são, em sua maioria, descartados no tratamento de esgoto e, em seguida, dispersos no meio ambiente por meio do lançamento de efluentes na superfície da água. Vita et al. (2018) destacam que a maioria dos surfactantes usados em produtos de higiene pessoal são facilmente biodegradáveis, mas as formulações de produtos de alto volume têm surfactantes como ingrediente essencial em todos os produtos de enxágue em concentrações relativamente altas. Considerando suas ecotoxicidades e as grandes quantidades utilizadas nos produtos, os surfactantes são certamente a categoria de ingredientes mais relevante para o potencial impacto ambiental dos produtos detergentes. Cardoso et al. (2021) apontam que muitos surfactantes convencionais requerem uma alta concentração para formar micelas estáveis em meio aquoso, o que pode resultar em uma alta concentração de surfactantes em efluentes municipais e industriais e em sérias ameaças ao ecossistema e, em última instância, à saúde humana. Ainda, Paula et al. (2018) complementam que os surfactantes são considerados um dos poluentes mais indesejáveis encontrados nos ambientes aquático e terrestre. Em ambientes aquáticos, a formação intensa de espuma provocada pelos surfactantes pode reduzir os níveis de oxigênio, resultando na deterioração da qualidade da água e, além disso, pode causar efeitos tóxicos aos organismos.

A toxicidade do surfactante decorre de sua capacidade de interagir com as membranas celulares, aumentando sua permeabilidade, e de se ligar a proteínas e inibir a atividade enzimática, entre outros efeitos. Vários surfactantes são conhecidos por serem tóxicos para organismos aquáticos. Por essas razões, os surfactantes são considerados a principal causa de toxicidade em efluentes de produtos para os cabelos, mas outras fontes secundárias, como fragrâncias, também devem ser consideradas (MELO et al., 2013).

Vita et al. (2018) ressaltam que o risco ambiental dos surfactantes depende da concentração final alcançada no meio aquático. A concentração de surfactantes e, assim, seus possíveis efeitos tóxicos são reduzidos por sua degradação por meio da atividade microbiana, que é a primeira transformação que ocorre no meio ambiente. Mesmo assim, produtos tóxicos liberados no processo de biodegradação podem bioacumular, e seus efeitos de longo prazo não são suficientemente conhecidos. Além disso, a degradação do surfactante depende das condições em que ocorre a biodegradação. Em condições aeróbias, a maioria dos surfactantes são biodegradáveis ou prontamente biodegradáveis. No entanto, em condições anaeróbias, são persistentes.

Os surfactantes são classificados como aniônicos, anfotéricos, catiônicos e não iônicos; e os tensoativos aniônicos são os mais amplamente utilizados. Os surfactantes aniônicos são o tipo mais comum e antigo de surfactante, e alguns exemplos são o Lauril Sulfato de Sódio; Laureth Sulfosuccinate de Sódio; Lauroyl Sarcosinate de Sódio, Laureth Sulfate de Amonium e Álcool Etoxysulfhates (VITA et al., 2018). É interessante destacar que, para Vita et al. (2018), estes tensoativos aniônicos são facilmente biodegradáveis no tratamento de água e na superfície da água, limitando sua exposição potencial a organismos aquáticos em condições ambientais. Além disso, os autores citam que os surfactantes aniônicos têm potencial limitado de bioacumulação e baixas concentrações medidas em diferentes compartimentos de água e, portanto, não se espera que esta categoria coloque organismos em risco devido aos baixos níveis de exposição e biodisponibilidade na superfície da água. Consequentemente, o uso desses surfactantes não estaria associado a riscos para os organismos aquáticos, uma vez que são facilmente biodegradáveis e não diferem muito na toxicidade aquática.

4.1. AVALIAÇÃO DE ECOTOXICIDADE AQUÁTICA DOS SURFACTANTES

A literatura revisada neste estudo buscou avaliar a ecotoxicidade aquática de surfactantes nos efluentes, compreendendo tanto ensaios com surfactantes comerciais quanto testes com surfactantes alternativos, com menor potencial de causar impactos adversos no ambiente aquático.

4.1.1. TOXICIDADE AQUÁTICA AGUDA E CRÔNICA

Vita et al. (2018) explica a diferença entre a toxicidade aquática aguda e a crônica. De acordo com os autores, a toxicidade aquática aguda é a capacidade intrínseca de uma substância de causar danos a um organismo em curto prazo, ou seja, é a exposição aquática a uma substância. A toxicidade aquática é expressa usando EC (concentração efetiva) ou LC (concentração letal). Já a toxicidade aquática crônica é a capacidade intrínseca de uma substância de causar efeitos adversos em um organismo durante a exposição aquática, determinada em relação ao ciclo de vida do organismo. Os testes de toxicidade crônica permitem avaliar os possíveis efeitos adversos de uma substância em condições de longa exposição em concentrações subletais (VITA et al., 2018).

4.1.2. BIOACUMULAÇÃO, BIOCONCENTRAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO

Vita et al. (2018) aborda sobre os conceitos de bioacumulação, bioconcentração e biodegradação. Segundo os autores, a bioacumulação é um processo no qual uma substância química é absorvida em um organismo por todas as vias de exposição, conforme ocorre no ambiente natural, por exemplo, fontes alimentares e ambientais. A bioconcentração e a bioacumulação medem o acúmulo líquido de um produto químico dentro de um organismo como resultado da absorção por meio da exposição ao material (do ambiente circundante apenas [bioconcentração] ou do ambiente circundante e alimentos [bioacumulação]). Tais acumulações podem eventualmente levar a níveis de concentração capazes de causar efeitos tóxicos dentro do organismo ou acúmulo líquido do produto químico para organismos predadores ao longo da cadeia alimentar (biomagnificação). A bioacumulação de uma substância é afetada pelas taxas de absorção, metabolismo, excreção e pela capacidade de armazenamento do organismo. Por outro lado, a biodegradação é o período que uma substância pode existir no meio ambiente antes de ser destruída (ou seja, transformada) por microrganismos. A meia-vida, que é um dos valores usados para avaliar a biodegradação, é a quantidade de tempo que a concentração inicial de uma substância leva para se degradar pela metade no ambiente (VITA et al., 2018).

4.1.3. ORGANISMOS AQUÁTICOS

Diversas espécies de organismos têm sido utilizadas em testes de ecotoxicidade aquática, gerando dados importantes para melhor avaliação dos efluentes tratados. Entre os principais grupos de organismos aquáticos usados em testes de laboratório estão bactérias, microalgas, crustáceos e peixes. É recomendado que o efeito tóxico de uma amostra seja avaliado para mais de uma espécie aquática representativa, preferencialmente pertencentes a diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (PAULA et al., 2018).

Conforme apresentado no Tabela 1, observa-se que os organismos aquáticos utilizados nos trabalhos analisados neste estudo de revisão foram: *Aliivibrio fischeri* (bactéria luminescente), *Carassius auratus e Cirrhinus mrigala* (peixes), *Daphnia magna* e *Daphnia similis* (crustáceos de água doce), *Gammarus pulex* (invertebrado), *Phaeodactylum tricornutum* (alga de água do mar), *Pseudokirchneriella subcapitata* (alga de água doce), *Raphidocelis subcapitata* (microalga), *Thamnocephalus platyurus* (crustáceo aquático) e *Danio rerio* (peixe-zebra). Destes, a maior parte dos testes ecotoxicológicos foram realizados utilizando a bactéria luminescente marinha *Aliivibrio fischeri*.

Tabela 1 – Ensaios de ecotoxicidade aquática dos surfactantes apresentados na literatura revisada.

SURFACTANTE AVALIADO		ORGANISMO TESTE	TIPO DE TESTE REALIZADO	EFEITO OBSERVADO	AVALIAÇÃO DO SURFACTANTE	REFERÊNCIA
Surfactante comercial catiônico	Cloreto de cetrimônio	*Pseudokirchneriella subcapitata* (microalga verde de água doce)	Inibição de crescimento de algas	> 50.000 UT	Altamente tóxicos	Melo *et al.*, 2013
Surfactante comercial não iônico	Cocamida DEA			125.000 UT		
Surfactante comercial anfotérico	Cocamidopropil betaína			24.390 UT		
Surfactante comercial aniônico	Dimeticonol / Chá-Dodecilbenzenossulfonato			166.667 UT		
Surfactante comercial anfotérico	Cocoanfoacetato de sódio			28.571 UT		
Surfactante comercial aniônico	Sulfato de sódio Laureth			71.429 UT		
Surfactante comercial aniônico	Lauril sulfato de sódio / diestearato de glicol/ cocamida MEA			17.241 UT		
Mistura de surfactantes, 8% v/v em água				357 UT		
Surfactantes aniônicos derivados de éter carboxílico	$EC\text{-}R_{4\text{-}8}E_{1\text{-}8}$	*Aliivibrio fischeri* (Bactéria luminescente)	Teste de inibição da luminescência	EC_{50}, 211,05 mg/L	Seguro	Lechuga *et al.*, 2016
		Daphnia magna (crustáceo de água doce)	Teste de imobilização de 24 horas	EC_{50}, 383,44 mg/L	Seguro	
		Pseudokirchneriella subcapitata (algas de água doce, anteriormente nomeadas como *Selenastrum capricornutum)*	Teste de inibição do crescimento de algas de 72 horas	EC_{50}, 750,24 mg/L	Seguro	
	$EC\text{-}R_{6\text{-}8}E_{3\text{-}8}$	*Aliivibrio fischeri*	Teste de inibição da luminescência	EC_{50}, 65,75 mg/L	Nocivo	
		Daphnia magna	Teste de imobilização de 24 horas	EC_{50}, 78,22 mg/L	Nocivo	
		Pseudokirchneriella subcapitata	Teste de inibição do crescimento de algas de 72 horas	EC_{50}, 331,89 mg/L	Seguro	
	$EC\text{-}R_{8}E_{5}$	*Aliivibrio fischeri*	Teste de inibição da luminescência	EC_{50}, 32,76 mg/L	Nocivo	
		Daphnia magna	Teste de imobilização de 24 horas	EC_{50}, 29,87 mg/L	Nocivo	
		Pseudokirchneriella subcapitata	Teste de inibição do crescimento de algas de 72 horas	EC_{50}, 76,42 mg/L	Nocivo	
	$EC\text{-}R_{8}E_{8}$	*Phaeodactylum tricornutum* (alga de água do mar)	Teste de inibição do crescimento de algas de 72 horas	EC_{50}, 92,26 mg/L	Nocivo	
	$EC\text{-}R_{12\text{-}14}E_{3}$	*Phaeodactylum tricornutum*	Teste de inibição do crescimento de algas de 72 horas	EC_{50}, 12,89 mg/L	Nocivo	
	$EC\text{-}R_{12\text{-}14}E_{10}$	*Phaeodactylum tricornutum*	Teste de inibição do crescimento de algas de 72 horas	EC_{50}, 54,00 mg/L	Nocivo	
Surfactantes totais da indústria cosmética		*Daphnia magna*	Teste de imobilização de 24 horas	-	Tóxico (toxicidade aguda)	Tones *et al.*, 2020
Cloreto de hexadeciltrimetilamônio - Surfactante catiônico comercial		*Pseudokirchneriella subcapitata*	Toxicidade crônica de 96h	IC_{50}, 0,045 mg/L	Muito tóxico	Paula *et al.*, 2018
		Daphnia similis	Toxicidade aguda - Teste de imobilização de 48h	EC_{50}, < 0,09 (%)	Muito tóxico	

Fonte: Autores (2023).

Tabela 1 – Ensaios de ecotoxicidade aquática dos surfactantes apresentados na literatura revisada.(continuação)

SURFACTANTE AVALIADO		ORGANISMO TESTE	TIPO DE TESTE REALIZADO	EFEITO OBSERVADO	AVALIAÇÃO DO SURFACTANTE	REFERÊNCIA
Surfactante anônico alquilbenzeno sulfonato		Algas *Gammarus pulex* adulto (invertebrado) *Cirrhinus mrigala e Carassius auratus* (peixes)	-	Risco relativo: 0,0107	-	Zhang *et al.*, 2017
Tensoativos de Líquidos aniônicos (ILs) glicina-betaína (AGB-SAILs) combinados como ânion dodecilbenzenos sulfonato (DBS)	[$EtNC_2$] [DBS]	*Aliivibrio fischeri* (bactéria luminescente marinha)	Teste de inibição da luminescência da bactéria	EC_{50}, 25,00 mg/L	Levemente tóxicos, comparável ou inferior do que o surfactante comercial dodecilbenzenos sulfonato de sódio (SDBS)	Cardoso *et al.*, 2021
	[$EtNC_4$] [DBS]			EC_{50}, 11,00 mg/L		
	[$PrNC_2$] [DBS]			EC_{50}, 42,00 mg/L		
	[$PrNC_2$] [DBS]			EC_{50}, 44,00 mg/L		
	[$BuPC_2$] [DBS]			EC_{50}, 38,00 mg/L		
	[$BuPC_4$] [DBS]			EC_{50}, 35,00 mg/L		
	[$BuNC_2$] [DBS]			EC_{50}, 78,00 mg/L		
	[$BuNC_4$] [DBS]			EC_{50}, 43,00 mg/L		
Surfactante comercial dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS)				EC_{50}, 38,00 mg/L	Levemente tóxico	
Líquidos iônicos tensoativos derivados de L-fenilalanina (SAILs)	PyC_2Phe	*Aliivibrio fischeri*	Teste de inibição da luminescência bacteriana após 30 min de exposição	EC_{50}, 866 mg/L	Não prejudicial	Kusumahastuti *et al.*, 2019
	PyC_4Phe			EC_{50}, 81,00 mg/L	Nocivo	
	PyC_6Phe			EC_{50}, 12,30 mg/L	Nocivo	
	PyC_8Phe			EC_{50}, 9,32 mg/L	Tóxico	
	$PyC_{10}Phe$			EC_{50}, 4,40 mg/L	Tóxico	
	$PyC_{12}Phe$			EC_{50}, 4,17 mg/L	Tóxico	
	$PyC_{14}Phe$			EC_{50}, 5,14 mg/L	Tóxico	
	$PyC_{16}Phe$			EC_{50}, > 36,90 mg/L	-	
	$ImidC_2Phe$			EC_{50}, 1227 mg/L	Não prejudicial	
	$ImidC_4Phe$			EC_{50}, 91,70 mg/L	Nocivo	
	$ImidC_6Phe$			EC_{50}, 11,00 mg/L	Nocivo	
	$ImidC_8Phe$			EC_{50}, 9,31 mg/L	Tóxico	
	$ImidC_{10}Phe$			EC_{50}, 4,52 mg/L	Tóxico	
	$ImidC_{12}Phe$			EC_{50}, 4,49 mg/L	Tóxico	
	$ImidC_{14}Phe$			EC_{50}, 4,64 mg/L	Tóxico	
	$ImidC_{16}Phe$			EC_{50}, > 37,00 mg/L	-	
	$CholC_2Phe$			EC_{50}, 1153 mg/L	Não prejudicial	
	$CholC_4Phe$			EC_{50}, 90,10 mg/L	Nocivo	
	$CholC_6Phe$			EC_{50}, 14,80 mg/L	Nocivo	
	$CholC_8Phe$			EC_{50}, 20,50 mg/L	Nocivo	
	$CholC_{10}Phe$			EC_{50}, 5,72 mg/L	Tóxico	

Fonte: Autores (2023).

Tabela 1 – Ensaios de ecotoxicidade aquática dos surfactantes apresentados na literatura revisada.(continuação)

SURFACTANTE AVALIADO		ORGANISMO TESTE	TIPO DE TESTE REALIZADO	EFEITO OBSERVADO	AVALIAÇÃO DO SURFACTANTE	REFERÊNCIA
Líquidos iônicos tensoativos derivados de L-fenilalanina (SAILs)	$CholC_{12}Phe$	*Aliivibrio fischeri*	Teste de inibição da luminescência bacteriana após 30 min de exposição	EC_{50}, 4,29 mg/L	Tóxico	Kusumahastuti et al., 2019.
	$CholC_{14}Phe$			EC_{50}, 4,59 mg/L	Tóxico	
	$CholC_{16}Phe$			EC_{50}, > 37,50 mg/L	-	
BAC (Cloreto de benzalcônio)				EC_{50}, 0,94 mg/L	Muito tóxico	
3,5-DCP[g]				EC_{50}, 4,72 mg/L	Tóxico	
Líquidos iônicos tensoativos derivados de L-fenilalanina (SAILs)	PyC_2Phe	*Raphidocelis subcapitata*	Teste de inibição do crescimento de algas de 72h	EC_{50}, 417 mg/L	Não tóxico	Kusumahastuti *et al.*, 2021
	PyC_4Phe			EC_{50}, 23,7 mg/L	Nocivo	
	PyC_6Phe			EC_{50}, 1,86 mg/L	Tóxico	
	PyC_8Phe			EC_{50}, 0,78 mg/L	Muito tóxico	
	$PyC_{10}Phe$			EC_{50}, 0,35 mg/L	Muito tóxico	
	$PyC_{12}Phe$			EC_{50}, 0,10 mg/L	Extremamente tóxico	
	$PyC_{14}Phe$			EC_{50}, 0,07 mg/L	Extremamente tóxico	
	$PyC_{16}Phe$			EC_{50}, 0,11 mg/L	Muito tóxico	
	$ImidC_2Phe$			EC_{50}, 88,1 mg/L	Nocivo	
	$ImidC_4Phe$			EC_{50}, 1,07 mg/L	Tóxico	
	$ImidC_6Phe$			EC_{50}, 0,16 mg/L	Muito tóxico	
	$ImidC_8Phe$			EC_{50}, 0,07 mg/L	Extremamente tóxico	
	$ImidC_{10}Phe$			EC_{50}, 0,10 mg/L	Extremamente tóxico	
	$ImidC_{12}Phe$			EC_{50}, 0,10 mg/L	Extremamente tóxico	
	$ImidC_{14}Phe$			EC_{50}, 0,05 mg/L	Extremamente tóxico	
	$ImidC_{16}Phe$			EC_{50}, 0,10 mg/L	Extremamente tóxico	
	$CholC_2Phe$			EC_{50}, 960 mg/L	Não tóxico	
	$CholC_4Phe$			EC_{50}, 37,4 mg/L	Nocivo	
	$CholC_6Phe$			EC_{50}, 2,01 mg/L	Tóxico	
	$CholC_8Phe$			EC_{50}, 0,44 mg/L	Muito tóxico	
	$CholC_{10}Phe$			EC_{50}, 0,22 mg/L	Muito tóxico	
	$CholC_{12}Phe$			EC_{50}, 0,11 mg/L	Muito tóxico	
	$CholC_{14}Phe$			EC_{50}, 0,08 mg/L	Extremamente tóxico	
	$CholC_{16}Phe$			EC_{50}, 0,11 mg/L	Muito tóxico	
BAC (Cloreto de benzalcônio)				EC_{50}, 0,04 mg/L	Extremamente tóxico	

Fonte: Autores (2023).

Tabela 1 – Ensaios de ecotoxicidade aquática dos surfactantes apresentados na literatura revisada.(continuação)

SURFACTANTE AVALIADO		ORGANISMO TESTE	TIPO DE TESTE REALIZADO	EFEITO OBSERVADO	AVALIAÇÃO DO SURFACTANTE	REFERÊNCIA
Líquidos iônicos tensoativos derivados de L-fenilalanina (SAILs)	PyC_2Phe	*Thamnocephalus platyurus* (crustáceo aquático)	Teste de mortalidade aguda de 24 h	EC_{50}, 4.801 mg/L	Não tóxico	Kusumahastuti *et al.*, 2021
	PyC_4Phe			EC_{50}, 1.078 mg/L	Não tóxico	
	PyC_6Phe			EC_{50}, 144 mg/L	Não tóxico	
	PyC_8Phe			EC_{50}, 16,9 mg/L	Nocivo	
	$PyC_{10}Phe$			EC_{50}, 4,08 mg/L	Tóxico	
	$PyC_{12}Phe$			EC_{50}, 2,91 mg/L	Tóxico	
	$PyC_{14}Phe$			EC_{50}, 2,75 mg/L	Tóxico	
Líquidos iônicos tensoativos derivados de L-fenilalanina (SAILs)	$PyC_{16}Phe$	*Thamnocephalus platyurus* (crustáceo aquático)	Teste de mortalidade aguda de 24 h	EC_{50}, 2,48 mg/L	Tóxico	Kusumahastuti *et al.*, 2021
	$ImidC_2Phe$			N.T.	-	
	$ImidC_4Phe$			N.T.	-	
	$ImidC_6Phe$			EC_{50}, 223 mg/L	Não tóxico	
	$ImidC_8Phe$			EC_{50}, 14,4 mg/L	Nocivo	
	$ImidC_{10}Phe$			N.T.	-	
	$ImidC_{12}Phe$			N.T.	-	
	$ImidC_{14}Phe$			N.T.	-	
	$ImidC_{16}Phe$			N.T.	-	
	$CholC_2Phe$			N.T.	-	
	$CholC_4Phe$			N.T.	-	
	$CholC_6Phe$			EC_{50}, 215 mg/L	Não tóxico	
	$CholC_8Phe$			EC_{50}, 14,1 mg/L	Nocivo	
	$CholC_{10}Phe$			N.T.	-	
	$CholC_{12}Phe$			N.T.	-	
	$CholC_{14}Phe$			N.T.	-	
	$CholC_{16}Phe$			N.T.	-	
BAC (Cloreto de benzalcônio)				EC_{50}, 0,44 mg/L	Extremamente tóxico	
Mono-ramnolipídios		*Daphnia magna*	Teste de toxicidade aguda	-	Baixa toxicidade aguda	Johann *et al.* (2016)
		Danio rerio (peixe-zebra)				

UT – Unidades tóxicas, sendo UT = $100/IC_{25}$ (*P. subcapitata*).
IC_{50} - concentração da solução de teste inibindo o crescimento de algas em 50%.
EC_{50} - Concentração nominal que causa efeito adverso em 50% dos organismos teste.
R= Risco relativo (A classificação dos valores adimensionais de R representa a classificação da preocupação dos produtos químicos (ZHANG, et al., 2017).
N.T. = Não testado

Fonte: Autores (2023).

4.1.4. RESULTADOS DOS ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

A Tabela 1 sintetiza os principais resultados obtidos nos ensaios de ecotoxicidade aquática de surfactantes nos trabalhos revisados.

4.1.4.1. SURFACTANTES COMERCIAIS

Os surfactantes comerciais são uma classe de compostos que podem consistir em misturas extremamente complexas de vários isômeros e homólogos (MELO et al., 2013).

Melo et al. (2013) realizaram ensaios para avaliar a ecotoxicidade aquática de surfactantes comerciais utilizando a microalga verde de água doce *Pseudokirchneriella subcapitata.* Os resultados obtidos pelos autores indicaram que os surfactantes, importantes matérias-primas de produção, são uma provável fonte de toxicidade. Os

surfactantes utilizados nos processos produtivos da empresa estudada apresentaram alta toxicidade para *P. subcapitata*, sendo estes considerados a principal fonte de toxicidade de efluentes da determinada indústria de cosméticos. A mistura de surfactante a 8% foi muito mais tóxica para *D. similis* do que as demais amostras coletadas na Estação de Tratamento de Águas Residuárias (ETAR) da indústria. As possíveis explicações para esta toxicidade elevada são que a água residual que entra na ETAR é mais diluída, não contém todos os surfactantes de uma vez ou contém outras substâncias que causam efeitos antagônicos em combinação com surfactantes (MELO et al., 2013).

Lechuga et al. (2016) também pesquisaram a ecotoxicidade aquática de seis surfactantes comerciais aniônicos derivados de éter carboxílico. Para isto, os autores utilizaram três diferentes organismos aquáticos, sendo estes: *Aliivibrio fischeri, Daphnia magna e Pseudokirchneriella subcapitata.* A comparação dos dados de toxicidade alcançados mostrou que, dentre os surfactantes aniônicos derivados de éter carboxílico testados, o surfactante denominado EC-$R_{4\text{-}8}E_{1\text{-}8}$ (o surfactante de cadeia alquílica mais curta) foi o menos tóxico, sendo classificado como "seguro", enquanto que os demais tensoativos foram classificados como "nocivos" aos organismos testados. Assim, os autores ainda concluíram que a classificação de toxicidade relativa depende do comprimento da cadeia do surfactante.

O estudo de Tones et al. (2020) foi realizado com surfactantes totais da indústria cosmética e os pesquisadores associaram o alto índice de toxicidade obtido para o efluente da indústria cosmética no teste com o microcustáceo *Daphnia magna* aos surfactantes presentes em altas concentrações nesta água residuária.

O cloreto de hexadeciltrimetilamônio, surfactante catiônico comercial, foi testado por Paula et al. (2018) e avaliado como muito tóxico para os organismos *Pseudokirchneriella subcapitata (alga)* e *Daphnia similis (custáceo)*. O microcrustáceo testado foi o organismo mais sensível, enquanto a alga foi mais tolerante. O crescimento de algas é muito sensível à presença de compostos quaternários de amônio. Quando os surfactantes entram nas células, eles podem afetar as estruturas das moléculas da clorofila, inibindo a capacidade fotossintética das algas. Os resultados indicaram que os microcrustáceos são ligeiramente mais sensíveis ao surfactante do que as microalgas (PAULA et al., 2018).

ZHANG et al. (2017) avaliaram o surfactante anônico alquilbenzeno sulfonato e relataram que os resultados de toxicidade foram similares para as três categorias de organismos testados: algas, peixes e invertebrados, portanto, o efeito foi semelhante a todos estas espécies. Os autores destacaram também que o risco representado pelo LAS para os organismos aquáticos foi significativamente afetado pela mudança sazonal de seca e chuva. Os efeitos de diluição eram característica do risco LAS. A diferença nos padrões de risco do surfactante ao longo dos rios foi afetada principalmente pelo processo de eliminação.

Conforme os resultados expostos acima, percebe-se que a maioria dos surfactantes comerciais avaliados nos estudos revisados neste capítulo exibiram índices significativos de exotoxicidade para os organismos aquáticos testados, sendo classificados como nocivos, tóxicos ou altamente tóxicos.

4.1.4.2. SURFACTANTES ALTERNATIVOS

Cardoso et al. (2021) realizaram a síntese oito líquidos iônicos com propriedades surfactantes - Tensoativos de Líquidos aniônicos (ILs) glicina-betaína (AGB-SAILs) combinados como ânion dodecilbenzenossulfonato (DBS) - e avaliaram a toxicidade destes para a bactéria luminescente marinha *Allivíbrio fischeri.* Os autores expressaram os resultados dos ensaios em valores de CE_{50}, a concentração nominal que causa efeito adverso em 50% dos organismos teste. Em geral, quanto mais elevado o valor de CE_{50}, menor é a ecotoxicidade do composto alvo. Em resumo, os AGB-SAILs à base de fosfônio foram avaliados como menos ecotóxicos para a bactéria *A. fischeri* do que as contrapartes à base de amônio. Além disso, os autores concluíram que um aumento no comprimento da cadeia alquílica leva a um aumento da ecotoxicidade de IL para a mesma bactéria. Ainda observaram que não houve grandes alterações de ecotoxicidade entre os ILs com os grupos propil e butilalifáticos, mas verificou-se um aumento na ecotoxicidade dos SAILs com aqueles que compõem os grupos etilalifáticos.

Allivíbrio fischeri mostrou que os AGB-SAILs (tensoativos de líquidos iônicos à base de glicina-betaína) estudados são considerados levemente tóxicos, mas apresentam uma toxicidade comparável ou inferior do que o surfactante comercial dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) (CARDOSO et al., 2021).

Buscando sugerir substitutos "mais verdes" para os surfactantes catiônicos comerciais, Kusumahastuti et al. (2019) e Kusumahastuti et al. (2021) buscaram avaliar o perfil de toxocidade de vinte e quatro líquidos iônicos tensoativos derivados de L-fenilalanina (SAILs). O primeiro estudo citado realizou bioensaios de triagem rápida com *Aliivibrio fischeri* (bactéria anteriormente denominada *Vibrio fischeri*), enquanto que o segundo trabalho estudou a toxicidade dos SAILs para a alga *Raphidocelis subcapitata e o* e crustáceo *Thamnocephalus platyurus*, além de comparar os resultados obtidos com os dados dos ensaios realizados anteriormente com a bactéria *A. fischeri. O segundo estudo teve por justificativa o fato de que no primeiro estudo realizado* os organismos de teste eram bactérias que são organismos unicelulares com organização celular relativamente simples. Assim, os autores buscaram continuar a avaliar os efeitos tóxicos dos SAILs em organismos de teste ambientalmente relevantes: algas e crustáceos, para avaliar o quão "verdes" seriam os SAILs pesquisados. O cloreto de benzalcônio (BAC) e 3,5-DCP[g] (3,5-diclorofenol) foram usados como referências químicas (controles positivos) (KUSUMAHASTUTI et al., 2019 e KUSUMAHASTUTI et al., 2021).

A toxicidade de 24 ILs para *A. fischeri* variou de tóxica a não prejudicial. Os efeitos adversos dos ILs dependeram do comprimento da cadeia alquil. A toxicidade dos ILs estudados foi em grande parte impulsionada pelo comprimento da cadeia alquílica (hidrofobicidade) e não pelo tipo de parte catiônica do IL: a partir de C_{10}, todos os ILs, independentemente da parte catiônica, mostraram-se "tóxicos". A toxicidade do IL foi determinada por sua estrutura e depende principalmente da estrutura do cátion - seu tamanho e comprimento da cadeia - e a influência do ânion no nível de toxicidade não foi substancial. Os autores concluíram que, uma vez que a hidrofobicidade dos ILs estava significativamente correlacionada com a toxicidade, o ensaio *A. fischeri* pode ser considerado uma ferramenta poderosa no fornecimento de dados de toxicidade (KUSUMAHASTUTI et al., 2019).

Comparando os valores de EC_{50} de SAILs obtidos usando a bateria de teste multritrófico (algas, crustáceos, bactérias), ficou óbvio para os autores que o ensaio de inibição do crescimento de algas foi o teste mais sensível da bateria. O crustáceo *Thamnocephalus platyurus* provou ser cerca de 100 vezes mais tolerante aos SAILs estudados do que algas. É importante notar que a alta toxicidade de ILs para as algas não pode ser ignorada, pois as microalgas respondem por aproximadamente 50% da produção primária global (KUSUMAHASTUTI et al., 2021).

De acordo com os resultados da bateria de teste aplicada atualmente, apenas dois SAILs (PyC2 e CholC2) da biblioteca estudada foram considerados de "baixa toxicidade", pois foram classificados como "não prejudiciais" (CE_{50} > 100 mg/L). Outros dois SAILs foram classificados como 'nocivos' (EC 10–100 mg/L) e três outros receberam a classificação de 'tóxicos' (EC_{50} 1–10 mg/L). Doze SAILs avaliados foram classificados como "muito tóxicos" (CE_{50} > 0,1–1 mg/L). É importante ressaltar que quatro SAILs (PyC_{14}, $ImidC_8$, $ImidC_13$ e $CholC_{14}$) classificados como "extremamente tóxicos" (EC <0,1 mg/L), analogamente ao conhecido biocida cloreto de benzalcônio (BAC). ImidC8Phe foi classificado como "extremamente tóxico", o mesmo que BAC; e não é recomendado como um substituto para qualquer um dos surfactantes comerciais no estudo. PyC8Phe, ImidC6Phe e CholC8Phe são classificados como "muito tóxicos" e, dessa forma, foram sugeridos como uma substituição adequada para BAC e STAB apenas (KUSUMAHASTUTI et al., 2021).

A toxicidade era dependente principalmente do comprimento da cadeia lateral alquílica e, no caso de algas, também da cabeça catiônica (os ILs imidazólio foram mais tóxicos do que os ILs de piridínio e colinio). Os valores de toxicidade de algas e crustáceos para determinados SAILs correlacionaram-se fortemente com os valores de toxicidade obtidos usando o teste rápido (30 min) de *A. fischeri*. Devido a isso, o teste *A. fischeri* pode ser recomendado como um teste de triagem antes de conduzir ensaios mais demorados e trabalhosos para algas de 72 horas e para crustáceos de 24 horas ou 48 horas (KUSUMAHASTUTI et al., 2021).

Johann et al. (2016) realizaram testes de toxicidade aguda com o invertebrado *Daphnia magna* e com embriões de peixe-zebra (*Danio rerio*). Os resultados dos testes mostraram que mono-ramnolipídios causaram baixa toxicidade aguda ao organismo modelo ecotoxicológico.

De acordo os resultados apresentados para os surfactantes alternativos considerados, observa-se que a avaliação de ecotoxicidade destes classificou os tensoativos desde a classe de "não prejudicial" até "extremamente tóxico" para os organismos aquáticos testados. Diante disso, comparando-se os surfactantes alternativos com surfactantes comerciais, nota-se que os tensoativos alternativos apresentaram toxicidades inferiores ou comparáveis aos surfactantes comerciais, ou seja, os resultados obtidos foram bastante variáveis.

5. LEGISLAÇÃO DO BRASIL E DE MINAS GERAIS

5.1. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DOCES

Tanto a legislação federal (Resolução CONAMA nº. 375/2005 e alterações) quanto a legislação estadual de Minas Gerais (DN COPAM/CERH-MG nº. 1/2008) dispõe sobre as classes dos corpos de água. As águas doces são classificadas em cinco classes, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes e as condições ambientais dos

corpos de água, sendo estas: classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4. Neste contexto, os padrões de qualidade das águas determinados nestas legislações estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe. Nas águas de classe especial deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água. Já para as águas doces de classe 1, 2 e 3, águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado, tratamento convencional e tratamento convencional ou avançado, respectivamente, o limite estabelecido para os surfactantes (tecnicamente chamados de substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno) corresponde a 0,5 mg/L. Para a classe 4 não é estabelecido limite para os surfactantes.

5.2. CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

A Resolução CONAMA nº. 357/2005 e suas alterações estabelecem as condições e padrões federais de lançamento de efluentes. Entretanto, os surfactantes não são abordados dentre os valores máximos estabelecidos para os parâmetros orgânicos.

No Estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº.1 de 2008 dispõe sobre as classes dos corpos de água e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Neste contexto, a DN 01/2008 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na legislação em questão. Assim, os efluentes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias do seu enquadramento.

De acordo com a legislação citada, nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes de poluição, mesmo que tratados. Nas demais classes de água, o valor máximo permitido de surfactantes para o lançamento de efluentes é de até 2,0 mg/L. No entanto, esse padrão exigido não é aplicável para sistemas públicos de tratamento de esgotos sanitários.

6. TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA A REMOÇÃO DE SURFACTANTES

A composição de águas residuais de produtos cosméticos depende do tipo de produto a ser preparado, mas em geral inclui alta DQO e concentrações de compostos orgânicos com baixa biodegradabilidade, como surfactantes, óleos e graxas, corantes, fragrâncias e conservantes (MELO et al., 2018). Conforme exposto neste trabalho de revisão, foi demonstrada a alta sensibilidade dos organismos aquáticos à presença de surfactantes, mostrando a importância do tratamento prévio das águas residuárias antes do lançamento em corpos d'água.

MELO et al., 2018 destacam que o tratamento de efluentes em pequenas fábricas de produtos para os cabelos em Minas Gerais, quando existe, geralmente envolve processos físico-químicos convencionais, compreendendo coagulação - floculação - sedimentação - adsorção. Entretanto, Paula et al., 2018 ressalta que os tratamentos convencionais, como físico-químico seguida de processos biológicos, não são eficientes para a degradação completa desses compostos orgânicos. Assim, é necessário usar processos mais eficientes para melhorar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade dos surfactantes. Tones et al. (2020) concordam com que essas águas residuárias têm baixa

biodegradabilidade e que os valores relativamente altos de DQO, cor, óleos, detergentes e sólidos em suspensão dificultam o tratamento de efluentes cosméticos por processos biológicos.

6.1. OSMOSE REVERSA APÓS TRATAMENTO ELETRO-OXIDATIVO

Visto que os tratamentos convencionais não apresentam alta eficiência na remoção completa de compostos orgânicos como os surfactantes, Paula et al. (2018) investigaram os processos avançados de oxidação eletroquímica (EAOPs), usando a osmose reversa como polidor de surfactante catiônico após tratamento eletro-oxidativo.

De acordo com Paula et al. (2018), os processos avançados de oxidação eletroquímica (EAOPs) são divididos em vários grupos, como oxidação anódica (AO), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (PEF). A literatura contém alguns trabalhos sobre a degradação de surfactantes utilizando a técnica eletro-Fenton, mas há uma escassez na avaliação dos subprodutos formados, uma vez que nem todos os processos de oxidação eletroquímica atingem a mineralização dos surfactantes. Além disso, a presença de íons de ferro e eletrólitos de suporte após tratamentos eletroquímicos pode ser prejudicial à biota aquática e terrestre.

A aplicação do polimento após os experimentos eletroquímicos conforme estudo de Paula et al. (2018) é chamada de processo combinado. O estudo em questão mostrou que o uso do tratamento combinado EF + Osmose Reversa para a solução teste contendo um surfactante catiônico comercial foi importante por reduzir ainda mais a condutividade e a carga orgânica, ao mesmo tempo em que reteve as cargas de ferro e sódio presentes após a técnica de EF.

Este tratamento combinado EF + Osmose Reversa aplicado mostrou que o tratamento combinado foi mais eficaz na redução da toxicidade. Provavelmente os subprodutos formados após experimentos de EF associados à alta condutividade prejudicaram o desenvolvimento fisiológico dos organismos, mostrando que o uso de um tratamento combinado é extremamente importante. O uso da Osmose Inversa diminuiu a toxicidade para microalgas e crustáceos.

6.2. ELETROCOAGULAÇÃO

A literatura pesquisada associa a toxicidade do efluente cosmético principalmente ao teor de sólidos suspensos totais, DBO, DQO e surfactantes presentes em altas concentrações (MELO et al., 2013). Neste contexto, Tones et al., (2020) investigaram a remoção desta toxicidade da água residual da indústria cosmética através da aplicação da eletrocoagulação, conforme exposto a seguir.

A eletrocoagulação compreende os benefícios das técnicas de coagulação, floculação e eletroquímica, permitindo uma separação mais rápida da matéria orgânica, quando comparada às técnicas convencionais, como a coagulação, por exemplo. Tem como vantagens que o método tradicional de floculação por possibilitar a reação redox, a floculação e a flotação a ar são realizadas simultaneamente, sem adição de mais agentes químicos, o que evita poluição secundária. Além disso, requer pequeno tempo de retenção hidráulica e oferece efluente com qualidade.

Em resumo, a eletrocoagulação é baseada na formação de coagulante *in situ*, devido à oxidação dos eletrodos de sacrifício, tipicamente ferro (Fe) e/ou alumínio (Al). Isso é causado pela aplicação de corrente elétrica nos eletrodos. Além da geração do coagulante a partir da oxidação do Al utilizado, com a formação dos gases O_2 no ânodo, a evolução do H_2 no cátodo ocorre simultaneamente. Isso favorece a incorporação e flotação das partículas dos poluentes coagulados. Durante o processo de eletrocoagulação, uma variedade de espécies e hidróxidos coagulantes são formados para desestabilizar e coagular as partículas suspensas e adsorver contaminantes dissolvidos.

Neste sentido, a aplicação da eletrocoagulação para o tratamento de efluentes cosméticos, considerados comumente tóxicos e de baixa biodegradabilidade, tem apresentado resultados satisfatórios. Ressalta-se que a maioria dos estudos se concentra em experimentos com a aplicação de tecnologias complementares à eletrocoagulação. No entanto, os resultados do estudo de Tones et al. (2020) mostraram que para o efluente cosmético sem tratamento e o efluente cosmético tratado nas melhores condições de remoção de turbidez, DBO e DQO não houve eliminação da toxicidade aguda, demonstrando que o tratamento com eletrocoagulação (com eletrodos de alumínio e um cátodo de grafite) foi ineficiente na remoção da toxicidade. Esse resultado pode estar relacionado à presença de parâmetros físicos e químicos residuais de DBO, DQO, sólidos suspensos totais e surfactantes. Este resultado obtido pode ser identificado como o principal motivo da alta toxicidade aguda em efluentes cosméticos.

Ainda, os autores destacam-se que é essencial que o reator para eletrocoagulação atinja um equilíbrio entre a alta capacidade de tratamento e o baixo consumo de eletricidade, este continua sendo um desafio para a aplicação industrial desta tecnologia.

Apesar do progresso dos estudos relatados na literatura sobre o tratamento de efluentes cosméticos, a remoção da maioria dos poluentes não foi totalmente elucidada. Nesse contexto, a tecnologia de eletrocoagulação (CE) é um objeto de intensa pesquisa, devido à simplicidade, versatilidade e eficiência na remoção de diferentes poluentes. No entanto, existem poucos relatos na literatura sobre sua aplicação no tratamento cosmético de efluentes (TONES et al., 2020).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria de cosméticos tem mostrado um crescimento constante em muitos países em desenvolvimento nos últimos anos, mas Melo et al. (2013) ressaltam que existem poucas pesquisas sobre a toxicidade das águas residuais que ela gera. Atualmente, apenas grandes empresas do setor cosmético comunicam a realização de avaliações ecotoxicológicas para minimizar o impacto de seus produtos nos ambientes aquáticos, mas essa informação não é comumente divulgada pelas empresas (VITA et al., 2018).

Os estudos ecotoxicológicos revisados neste capítulo comprovaram o quão tóxicos são os surfactantes que compõem diversos produtos de higiene pessoal e cosméticos no que se refere ao ambiente aquático. Porém, ainda há muito campo para pesquisa, principalmente devido à alta variedade de substâncias tensoativas utilizadas no mercado atualmente e a busca crescente por alternativas mais sustentáveis.

Em seu trabalho, Vita et al. (2018) se mostraram bastante focados neste efeito ecotoxicológico dos produtos cosméticos e concordam com Melo et al. (2013) abordando que pesquisas adicionais são necessárias para entender as concentrações ambientais, potenciais toxicidades de misturas, efeitos endócrinos e potenciais de bioacumulação de

produtos de higiene pessoal para identificar com precisão o risco potencial deste tipo de produto quando for lançado no ambiente aquático.

Vita et al. (2018) destacam que produtos de enxágue, como shampoos, condicionadores, sabonetes, óleos corporais e protetores solares, são transportados para uma estação de tratamento de esgoto e, posteriormente, entram nos rios. Os parâmetros relacionados à ecotoxicidade de cada matéria-prima contida nessas categorias de produtos devem ser analisados para avaliar seu impacto ambiental. Outra necessidade apontada pelos autores consiste no desenvolvimento de uma estratégia integrada e padronizada que possibilite uma avaliação de matérias-primas cosméticas, além da identificação de potenciais riscos para o ambiente aquático. Os critérios estabelecidos pelos mais importantes organismos internacionais, aliados aos métodos biotecnológicos alternativos atualmente disponíveis, apontam para o estabelecimento de uma análise de impacto ambiental, permitindo a seleção ou substituição de matérias-primas de acordo com seu impacto ambiental e, assim, gerando produtos cosméticos mais sustentáveis para o meio ambiente (VITA et al., 2018).

Assim, para Vita et al. (2018), selecionar matérias-primas mais sustentáveis para o meio ambiente é essencial para priorizar produtos cosméticos mais sustentáveis e com menor impacto ambiental. A indústria cosmética precisa desenvolver produtos mais sustentáveis e com menor impacto ambiental. Neste sentido, o uso massivo de surfactantes em detergentes e formulações cosméticas e sua subsequente liberação em sistemas aquáticos exigem que os surfactantes sejam ecologicamente corretos. MELO et al. (2013) complementam que as alternativas para reduzir a toxicidade observada nos efluentes cosméticos incluem a substituição das matérias-primas identificadas como potencialmente tóxicas, a otimização da operação do sistema de tratamento de águas residuais existente e a adoção de novos processos de tratamento, como aeração, sorção e oxidação química ou biológica (MELO et al., 2013), pois devido às características do efluente cosmético, o desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias eficazes de tratamento devem ser estimulados.

REFERÊNCIAS

[1] ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal e Cosméticos. Anuário 2019 (Acesso em 11 Out. 2021).

[2] ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal e Cosméticos. Panorama do setor, 2017 (Acesso em 15 Set. 2021).

[3] ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal e Cosméticos. A indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - Panorama do setor. 2020 (Acesso em 11 Out. 2021).

[4] BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

[5] BRASIL, Conselho Estadual de Política Ambiental, Deliberação Normativa nº 1, de 5 de maio de 2008.

[6] CARDOSO, I.S; FARIA, E.L.P; SILVESTRE, A.J.D; FREIRE, M.G; MOHAMADOU, A. Synthesis and characterization of analogues of glycine-betaine surface-active ionic liquids. Journal of Molecular Liquids, 117440. 2021.

[7] FREELING, F; ALYGIZAKIS, N.A; OHE, P.C.V.D; SLOBODNIK, J; OSWALD, P; AALIZSADEH, R; CIRKA, L; THOMAIDIS, N. S; SCHEURER, M. Occurrence and potential environmental risk of surfactants and their transformation products discharged by wastewater treatment plants. Science of the Total Environment. Vol. 681, p. 475-487. 2019.

[8] JOHANN, A; SEILER, T.B; TISO, T; BLUHMA, K; BLANK, L.M; HOLLERT, H. Mechanism-specific and whole-organism ecotoxicityof mono-rhamnolipids. Science of the Total Environment. Vol. 548-549, p. 155-163. 2016.

[9] KUSUMAHASTUTI, D.K; SIHTMÄE, M; ARUOJA, V; GATHERGOOD, N; KAHRU, A. Ecotoxicity profiling of a library of 24 L-phenylalanine derived surface-active ionic liquids (SAILs). Sustainable Chemistry and Pharmacy. Vol. 19. 2021.

[10] KUSUMAHASTUTI, D.K; SIHTMÄE, M; KAPITANOV, I.V; KARPICHEV, Y; GATHERGOOD, N; KAHRU, A. Toxicity profiling of 24 L-phenylalanine derived ionic liquids based on pyridinium, imidazolium and cholinium cations and varying alkyl chains using rapid screening Vibrio fischeri bioassay. Ecotoxicology and Environmental Safety. Vol. 172, p. 556-565. 2019.

[11] LECHUGA, M; FERNÁNDEZ-SERRANO, M; JURADO, E; OLEA, J.N; RÍOS, F. Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. Ecotoxicology and Environmental Safety. Vol. 125, p. 1-8. 2016.

[12] MELO, E.D; MOUNTEER, A.H; REIS, E; COSTA, E; VILETE, A. Screening of physicochemical treatment processes for reducing toxicity of hair care products wastewaters. Journal of Environmental Management. Vol. 212, p. 349-356. 2018.

[13] MELO, E.D; MOUNTEER, A.H; LEÃO, L.H.S; BAHIA, R.C.B; CAMPOS, I.M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. Journal of Hazardous Materials. Vol. 244-245, p. 329-334. 2013.

[14] ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – ODS. Agenda 2030. 2015.

[15] PACHIONE, Renata. Tensoativos – Consumo cresce, mas busca alternativas. Revista Química e Derivados. 2020 (Acesso em 15 Set. 2021).

[16] PAULA, M.S; RIBEIRO, R.P.M; CERQUEIRA, A.A; MERÇON, F; BILA, D.M; FELIX, L.C. MARQUES, M.R.C. Use of reverse osmosis as a polish for the cationic surfactant after electrooxidative treatment: Acute and chronic toxicity assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety. Vol. 163, p. 521-527. 2018.

[17] TONES, A.R.M; ALVES, A.A.A; HOFFMANN, I.F; EYNG, E; BERGAMASCO, R; CUSIOLI, L.F; KLEN, M.R.F. Cylindrical electrochemical reactor in continuous upward flow: Influence of operational parameters in the treatment of cosmetic efluente. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. Vol. 157, p. 108-120. 2020.

[18] VITA, N.A; BROHEM, C.A; CANAVEZ, A.D.P.M; OLIVEIRA, C.F.S; KRUGER, O; LORENCINI, M; CARVALHO, C.M. Parameters for assessing the aquatic environmental impact of cosmetic Products. Toxicology Letters. Vol. 287, p. 70-82. 287.

[19] ZHANG, M; SHI, Y; LU, Y; JOHNSON, A.C; SARVAJAYAKESAVALU, S; LIU, Z; SU, C; ZHANG, Y; JUERGENS, M.D; JIN, X. The relative risk and its distribution of endocrine disrupting chemicals, pharmaceuticals and personal care products to freshwater organisms in the Bohai Rim, China. Science of the Total Environment. Vol. 590-591, p. 633-642. 2017.

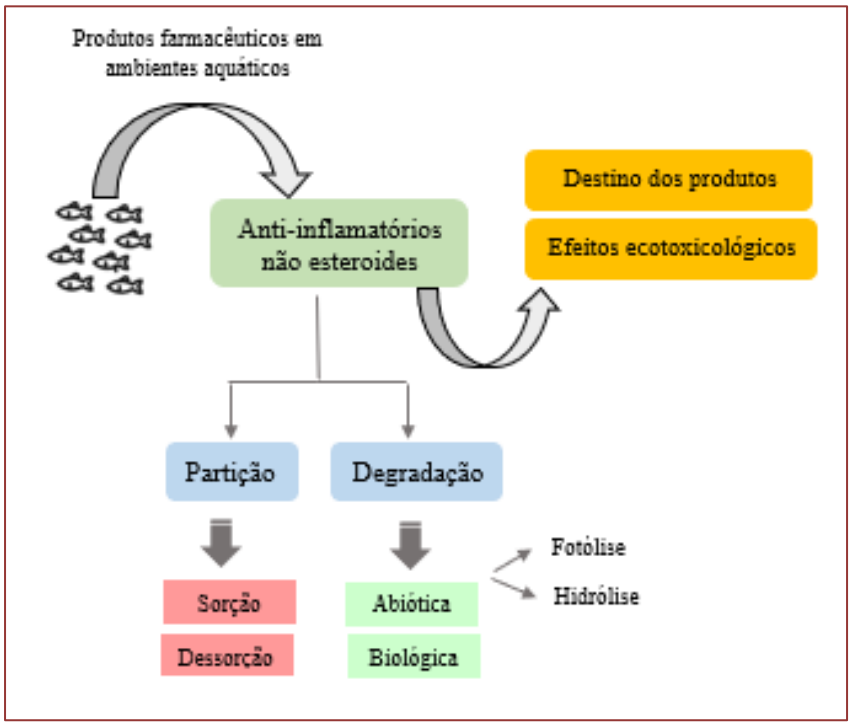
Capítulo 3

Anti-inflamatórios não esteroides no ambiente aquático

Keivison Almeida Monteiro
Karina Esther Vasquez Sanjuan
Aline Aparecida dos Santos Silva
Víctor Gerardo Petro Hernández
Alex Filipe Ramos de Sousa
Bárbara Franca dos Santos

Resumo: A urbanização rápida e a disposição frequente de águas residuais nas águas superficiais, causam uma contaminação generalizada dos corpos de água com Contaminantes Emergentes (CE) como os produtos farmacêuticos (PFs). A ocorrência de PFs no ambiente aquático é hoje em dia um problema bem estabelecido tornando-se uma questão de caráter científico e de preocupação pública, em busca de regulamentação para que as gerações futuras não sofram os males pela presença de produtos farmacêuticos no ambiente. Portanto como objetivo do capítulo é compilar os conhecimentos atuais de ocorrência ambiental e destino dos produtos farmacêuticos no meio aquático e os efeitos adversos causados em organismos expostos. Os produtos farmacêuticos entram em ambientes aquáticos, por onde ocorrem processos de partição (sorção e dessorção) e degradação (degradação abiótica e biológica). A degradação abiótica inclui principalmente hidrólise e fotólise, enquanto a degradação biológica envolve diferentes níveis de organismos, como bactérias, fungos e algas.Dados ecotoxicológicos têm sido levantados por pesquisadores, para se identificar PFs que são potencialmente perigosos para o meio ambiente, porém, os dados disponíveis na literatura são insuficientes. Os produtos farmacêuticos são substâncias com potencial tóxico que merecem constante investigação e monitoramento. Embora tenham sido realizados muitos estudos de monitoramento em alguns países ao redor do mundo, mais classes de produtos farmacêuticos devem ser incluídas em futuros trabalhos. A biodisponibilidade de produtos farmacêuticos para organismos aquáticos e seu potencial de bioacumulação em ambientes aquáticos são um tema interessante e devem continuar a serem investigados.

Palavras-Chave: Contaminantes emergentes; produtos farmacêuticos; partição e degradação.



1. INTRODUÇÃO

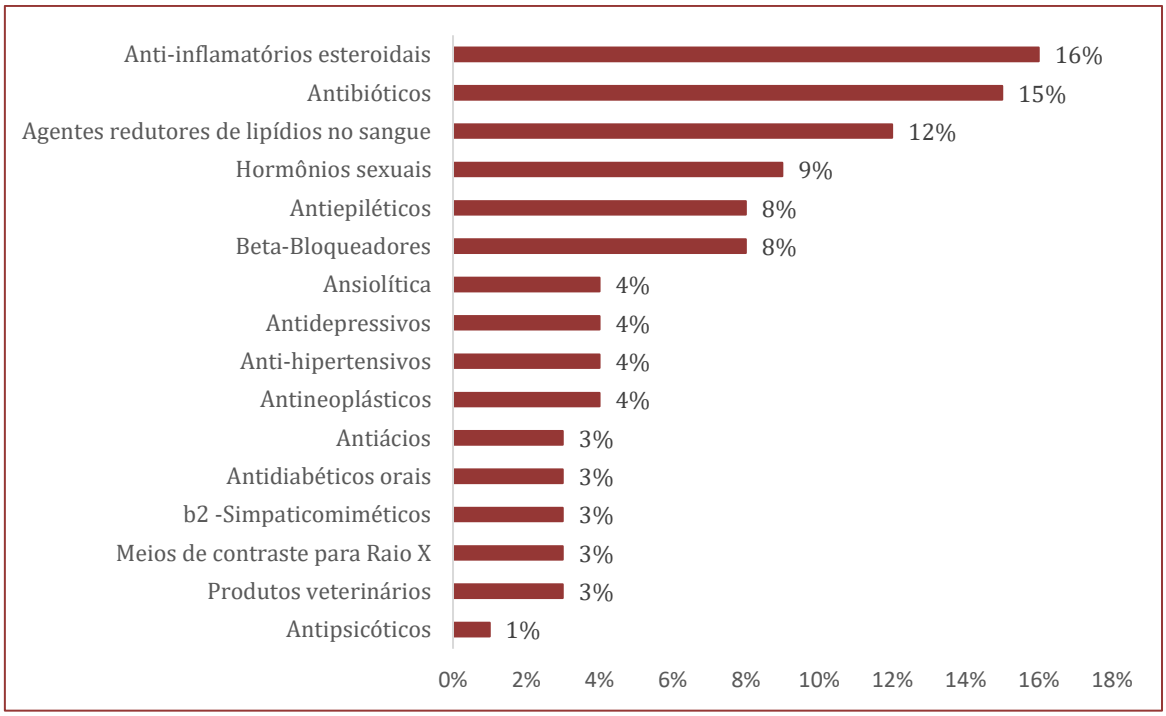
O termo contaminante emergente (CE) é geralmente utilizado para se referir aos compostos de diferentes origens e natureza química, cuja presença no meio ambiente não é considerada significativa em termos de distribuição e/ou concentração, de modo que passam despercebidas; No entanto, eles estão agora sendo amplamente detectados e têm potencial para ter um impacto ecológico, bem como efeitos adversos para a saúde de organismos aquáticos (STUART et al., 2012; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017, CARTAXO et al., 2020, HAWASH et al., 2023). A característica desses grupos de poluentes é que eles não precisam estar constantemente no meio ambiente para causar efeitos negativos, pois que suas altas taxas de transformação/remoção podem ser compensadas pela sua introdução contínua no meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

A urbanização rápida e a disposição frequente de águas residuais nas águas superficiais causam uma contaminação generalizada dos corpos de água com CE como os produtos farmacêuticos (PFs), os quais são usados para tratar e prevenir doenças em seres humanos e animais e geralmente são classificados de acordo com sua função terapêutica (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017, CARTAXO et al., 2020, HAWASH, et al., 2023). Os PFs foram inicialmente identificados em meados da década de 1970, associados aos efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETARs) nos Estados Unidos. Durante a década de 1980 houve apenas um pequeno interesse neste tipo de contaminação, foi até a última década que a preocupação social foi despertada por um risco potencial para os ecossistemas.

Nas últimas décadas, houve um aumento progressivo no consumo de PFs, principalmente devido ao uso irracional e abuso. As principais rotas de PFs no meio ambiente são através da excreção humana, a eliminação de produtos não utilizados e uso agrícola (POYNTON; VULPE; 2009; HAWASH et al., 2023).

Os PFs que têm sido detectados no meio aquático, diretamente ou seus metabólitos, incluem analgésicos/antiinflamatórios, antibióticos, antiepilépticos, bloqueadores β, reguladores de lipídios, meios de contraste de raios-X, contraceptivos orais, esteróides e outros (Figura 1). Estes poluentes têm sido encontrados em estudos em concentrações muito baixas sendo capazes de provocar alterações em organismos aquáticos além de prejuízos à saúde humana (POYNTON; VULPE, 2009; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; CARTAXO et al., 2020; HAWASH et al., 2023).

Figura 1. Classes de produtos farmacêuticos detectadas no ambiente.



Fonte: Adaptado SANTOS et al., (2010).

A ocorrência de PFs no ambiente aquático é hoje em dia um problema bem estabelecido tornando-se uma questão de caráter científico e de preocupação pública, em busca de regulamentação para que as gerações futuras não sofram os males pela presença de produtos farmacêuticos no ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; CARTAXO et al.; 2020; HAWASH et al., 2023). Pouco se sabe, sobre os possíveis efeitos destes compostos nos organismos aquáticos e terrestres que possam acidentalmente entrar em contato com eles. Faz-se necessário além de um monitoramento destas substâncias no ambiente a realização de testes de toxicidade aguda e crônica buscando-se entender como os fármacos podem interferir no metabolismo dos organismos expostos direta ou indiretamente (CARTAXO et al., 2020).

O presente capítulo possui o intuito de mostrar uma revisão sobre os aspectos relacionados à presença de fármacos no ambiente, em especial os anti-inflamatórios não esteroides (AINES), os efeitos adversos causados por este tipo de fármacos em organismos expostos e conhecer sua ocorrência, fontes e destino no ambiente aquático.

2. OBJETIVO

Realizar levantamento bibliográfico sobre os aspectos relacionados à presença de produtos farmacêuticos no ambiente aquático. Compilar os conhecimentos atuais de ocorrência ambiental e destino dos produtos farmacêuticos no meio aquático e os efeitos adversos causados em organismos expostos.

3. ANTI-INFLAMATÓRIOS NÃO ESTEROIDES

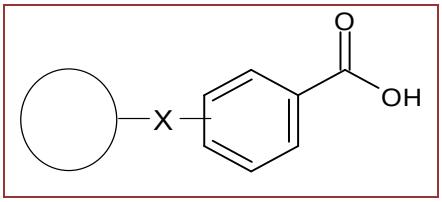
Os produtos farmacêuticos são substâncias biologicamente ativas, especificamente projetadas para interagir com organismos vivos. Quando liberados no ambiente, em particular nos meios aquáticos, sua atividade biológica pode afetar adversamente a vida dos organismos aquáticos e, em geral, ter um impacto negativo na saúde do ecossistema (MONTEIRO; BOXALL, 2010; FERREIRA et al., 2022; HAWASH et al., 2023) esses produtos destinam-se a não ser facilmente biodegradáveis e geralmente são solúveis em água e, portanto, podem ser encontrados em águas residuais podendo facilmente acabar em águas naturais (MONTEIRO; BOXALL, 2010, HAWASH et al., 2023).

Os anti-inflamatórios não esteróides (AINEs) são usados para aliviar a dor e também para suprimir a inflamação (MONTEIRO; BOXALL, 2010; MLUNGUZA et al., 2019). Constituem um grupo heterogêneo de drogas com propriedades analgésicas, antipiréticas e anti-inflamatórias. São ácidos fracos que atuam inibindo de forma reversível ou irreversível as isoformas das enzimas ciclooxigenase (COX-1 e COX-2), que estão envolvidas na síntese de diferentes prostaglandinas a partir do ácido araquidônico (MONTEIRO; BOXALL, 2010). Os AINEs podem causar comprometimento reprodutivo, interrompendo a produção de prostaglandina E2 inibindo a COX-2 (FUJIMORI et al., 2011, MLUNGUZA et al. 2019).

Segundo Mlunguza et al. (2019), Ferreira et al. (2022) e Hawash et al., (2023), os AINES são um dos produtos farmacêuticos mais consumidos no mundo e são considerados os mais auto-medicados, porém, são encontrados em águas superficiais em concentrações mais altas em comparação com outros PFs humanos. Considerando o nível de contaminação dos AINES em ambiente aquoso, a aspirina, o ibuprofeno, o ketoprofeno, o naproxeno, o diclofenaco, o paracetamol e o ácido mefenâmico podem ser considerados os mais significativos (HAWASH et al., 2023).

Os AINES são compostos que têm hidrofobicidade variável e estruturas moleculares com grupo ácido (Figura 2), portanto, eles mostram uma alta propriedade hidrofílica. Estes compostos possuem solubilidades elevadas em água. Os valores de pKa variam de 3.5 para aspirina até 9,38 para paracetamol (Tabela 1).

Figura 2. Estrutura geral dos AINES.



Fonte: FENG et al., (2013).

Tabela 1 - Características físico-químicas dos AINES.

AINEs	Fórmula	Massa (g/mol)	pKa	Solubilidade	Log K_{ow}	Log K_{oc}
Diclofenaco	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296.2	4.91	2	4.51	1.9
Ibuprofeno	$C_{13}H_{18}O_2$	206.3	4.15	21	4.51	2.5
Ketoprofeno	$C_{16}H_{14}O_3$	254.3	4.45	51	3.12	2.5
Naproxeno	$C_{14}H_{14}O_3$	230.3	4.15	144	3.18	2.5

Dados de solubilidade a 20 °C.

Fonte: Adaptado FENG et al., (2013).

Os AINES possuem elevada biodisponibilidade, pelo que estão sempre disponíveis para exercer a sua atividade biológica. Possuem uma elevada potência farmacológica, pelo que pequenas quantidades podem já exercer efeitos assinaláveis. São resistentes à biotransformação, para poderem atuar durante um período de tempo suficientemente longo sem serem imediatamente excretados pelo organismo. Assim, podem ser considerados como persistentes no ambiente, pois são também resistentes aos processos de degradação naturais que existem no meio. Produtos farmacêuticos como eritromicina, naproxeno e sulfametoxazol podem persistir no ambiente por mais de um ano e outros, por exemplo, ácido clofibrico, pode persistir por vários anos. A mobilidade dos produtos farmacêuticos depende da sua solubilidade em água e do coeficiente de partição octanol-água (HAWASH et al., 2023).

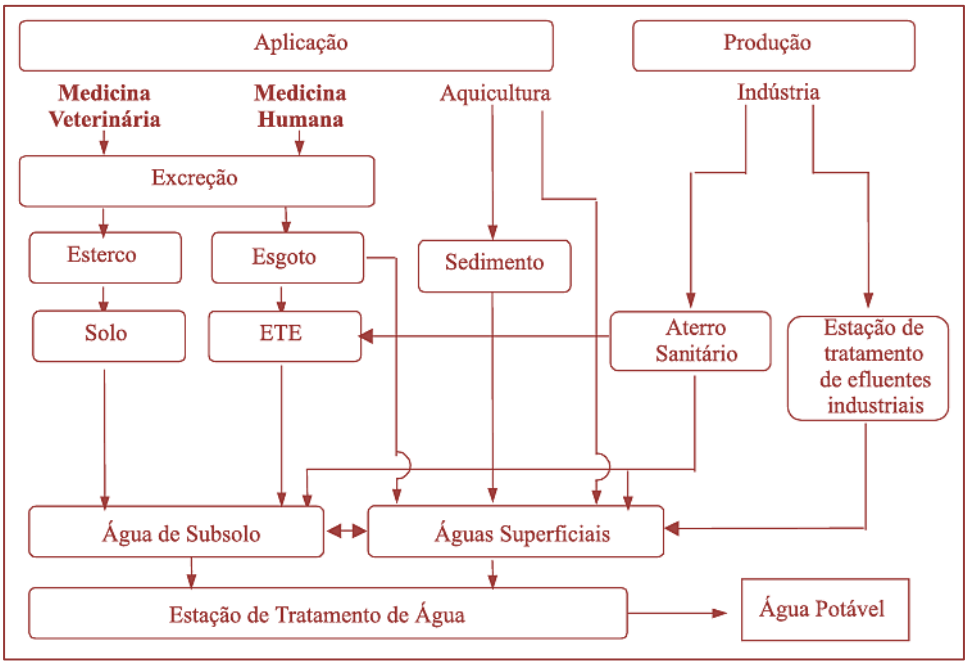
4. FONTE DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS

As fontes dos PFs podem ser divididas em duas formas: poluição por fonte pontual e poluição difusa. A poluição por fonte pontual é uma única fonte identificável que se origina em locais separados e pode ser calculada em modelos matemáticos (LAPWORTH et al., 2012). Por exemplo, efluentes industriais, efluentes hospitalares e estações de tratamento de esgoto (ETEs), bem como o tanque séptico são as principais fontes pontuais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; HAWASH et al., 2023). Pelo contrário, a poluição difusa é difícil de identificar a localização discreta que ocorre sobre as escalas geográficas (LAPWORTH et al., 2012). Um dos exemplos é o escoamento, incluindo o escoamento agrícola do lixo animal e do estrume, o escoamento urbano dos resíduos domésticos e o vazamento de sistemas de tratamento de resíduos (BUENO et al., 2012, MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017, HAWASH et al., 2023).

A Figura 3 mostra os caminhos de como os PFs descarregaram das fontes e depois transferidos para os receptores. Existem seis fontes principais, como o aterro sanitário, o lixo animal, o desperdício de aquicultura de água doce, os resíduos hospitalares, os resíduos industriais e os resíduos domésticos, resumidos e simplificados por várias literaturas de revisão (EGGEN et al., 2012; PAL et al., 2010; LAPWORTH et al., 2012;

MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; CARTAXO et al., 2020; HAWASH et al., 2023). Os receptores de produtos farmacêuticos podem ser divididos em três grandes corpos no ambiente natural, por exemplo, água de subsolo, águas subterrâneas e águas superficiais.

Figura 3. Fonte e destino de produtos farmacêuticos.



Fonte: BILA; DEZOTTI, (2003).

4.1. FONTE PONTAL

Águas residuais são consideradas como uma das principais fontes pontuais de produtos farmacêuticos para o meio aquático (MLUNGUZA et al., 2019; HAWASH et al., 2023). Existem muitos estudos realizados em diferentes países, como a Inglaterra, a Austrália, os EUA e a Espanha, informando que o grande número variou de 16 a 54 tipos de PFs nas águas residuais (BUENO et al., 2007; KASPRZYK-HORDERN et al., 2008, HAWASH et al., 2023). As águas residuais são geradas por hospital, aquicultura, industria e doméstico. A maioria das águas residuais é descarregada para as ETEs através do sistema de esgoto e alguma delas entra diretamente no ambiente ao liberar os PFs durante o banho, além disso, o metabolismo humano incompleto e excreção também são causas da liberação de PFs para o meio aquático (MLUNGUZA et al., 2019; HAWASH et al., 2023). Outras fontes, como as águas residuais hospitalares e industriais, são também fontes importantes (KUMMERER, 2009; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Alguns estudos recentes descobriram que o uso das águas residuais para irrigação leva à existência de alguns PFs e outros contaminantes nos solos irrigados, especialmente para países em desenvolvimento como a China e a Tunísia (CHEN et al., 2011; FENET, 2012). As águas residuais são irrigadas no solo e depois lixiviadas nas águas subterrâneas.

Estudos recentes também descobriram que o sistema séptico nos Estados Unidos (EU) contém tipos similares de PFs, incluindo ibuprofeno, paracetamol, ácido salicílico e triclosan (CARRARA et al., 2007). É um risco que o vazamento do sistema séptico leve à poluição do solo e recursos hídricos, liberando os produtos farmacêuticos para o ambiente natural.

4.2. FONTE DIFUSA

A aplicação do lodo de esgoto à superfície terrestre é a principal fonte difusa de PFs que vão aos solos e aos recursos hídricos (LAPWORTH et al., 2012). Outra fonte difusa de poluição do meio ambiente é a interface entre as águas superficiais-subterrâneas (HAWASH et al., 2023). A interface é a rota indireta da troca das águas superficiais e subterrâneas pelo escoamento e a migração descendente devido ao mecanismo de atenuação no solo e na zona insaturada (LAPWORTH et al., 2012; HAWASH et al., 2023). A água, bem como os contaminantes da superfície, pode ser trocada e transferida para as águas subterrâneas pelo processo de troca natural e artificial (DREWES, 2009; HAWASH et al., 2023). Como resultado, as águas subterrâneas podem ficar contaminadas pelas águas superficiais e vice-versa.

5. OCORRÊNCIA DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS NO AMBIENTE AQUÁTICO.

Na última década, graças ao progresso das técnicas analíticas, tornou-se possível e confiável determinar a concentração de PFs nas águas superficiais, subterrâneas e ETEs/ETARs no nível traço. Os AINEs tem sido amplamente reportado nas águas superficiais de muitos países, os mais comumente detectados nas águas subterrâneas incluem ibuprofeno, diclofenaco e paracetamol por causa de seu grande consumo no cotidiano (HAWASH et al., 2023). As concentrações relatadas em geral para os AINEs estão geralmente num intervalo de ng/l a µg/l.

A ocorrência de PFs em águas superficiais, ETEs/ETARs e águas subterrâneas foi resumida e mostrada na Tabela 2 que foi obtida de vários estudos. Os produtos mostrados são aquele com detecção de alta freqüência.

Tabela 2 - Dados de ocorrência e concentração de vários produtos farmacêuticos publicados na literatura

AINEs	Faixa de concentração (ng/L)						PNEC menor (ng/)
	América do Norte		Europa		Ásia e Austrália		
	Efluente ETAR/ETE	Águas superficiais	Efluente ETAR/ETE	Águas superficiais	Efluente ETAR/ETE	Águas superficiais	
Naproxeno	<1-5100	0-135.2	450-1840	<0.3-146	128-548	11-181	37000
Ibuprofeno	220-3600	0-34.0	134-7100	14-44	65-1758	28-360	5000
Ketoprofen	12-110		225-954	<0.5-14		<0.4-79.6	15.6 x10^6
Diclofenaco	<0.5-177.1	11 - 82.	460-3300	21-41	8.8-127	1.1-6.8	10000

Concentrações médias mínimas e máximas. Espaço em branco - dados não relatados.
Fonte: Adaptado de PAL et al., (2010).

Na Tabela 2 pode se notar que na Europa, o ibuprofeno ocorre em concentrações que excedem de longe as concentrações de efeito não previstas (PNECs) nos efluentes de ETEs, enquanto na América do Norte e Ásia, as concentrações estão abaixo da PNECs. As concentrações de ibuprofeno são geralmente muito inferiores às PNECs para águas superficiais em comparação com efluentes de ETEs. Em um estudo realizado por Gómez et al. (2006), o ibuprofeno foi detectado em quase 20000 ng/l em águas residuais hospitalares, apesar de que as taxas de excreção foram baixas (≤ 5%).

Na Tabela 2, geralmente, as concentrações de PFs diminuem do efluente de ETEs para as águas subterrâneas e superficiais. É provável que o processo natural, por exemplo, biotransformação, fotólise, sorção, volatilização e dispersão, ou combinação delas tinha ocorrido para atenuar os PFs (PAL et al., 2010). Portanto, as concentrações dos PFs no efluente de ETEs são geralmente maiores. Essas concentrações nos efluentes variam amplamente, provavelmente devido às diferenças no uso regional de PFs e à eficiência do tratamento de águas residuais.

Gómez et al. (2012) descobriram que a atenuação natural dos PFs é mais provável que resulte da diluição da água do rio, ou sorção para sólidos, do que da degradação. Além disso, a diluição da água do rio pode ser afetada pelas chuvas. No estudo observaram um aumento consistente nos níveis de ocorrência de micropoluentes durante condições climáticas secas e redução marcada durante condições meteorológicas húmidas.

Wang et al. (2011) indicaram que os PFs nas amostras de água no verão apresentaram menores níveis de ocorrência do que os do inverno. Isto poderia ser devido à biodegradação promovida de PFs em temperatura mais quente, e diluição elevada. No entanto, a precipitação nem sempre reduz os níveis de concentração de micropoluentes liberados, em alguns casos, a precipitação foi identificada como contribuinte para a emissão de micropoluentes para a água superficial.

O efluente das ETEs é o caminho predominante através do qual os PFs entram na água superficial no Reino Unido (GARDNER et al., 2012), EU (SPONGBERG et al., 2011), Itália (MEFFE ; DE BUSTAMANTE, 2014) e África (WOOD et al., 2015) e acumulam-se em ambientes aquáticos (LUO et al., 2014). O acetaminofeno foi relatado em concentrações de 36950 e 16020 ng/l em efluentes hospitalares de Taiwan (LIN et al., 2008) e Espanha (GÓMEZ et al., 2006), enquanto suas concentrações em efluentes de ETEs e os rios são geralmente inferiores a 100 ng/l (BUENO et al., 2007; LIN et al., 2008), sugerindo remoção efetiva em as ETARs.

O ibuprofeno foi o composto mais abundante detectado no influente de quatro ETARs em Espanha, com níveis de concentração variando de 3.73 a 603 µg/L (SANTOS et al., 2009). Os níveis particularmente elevados podem ser explicados pelo alto consumo e acessibilidade fácil do composto.

A Tabela 3 mostra os AINEs comuns em águas superficiais de diferentes países. Notavelmente, o ibuprofeno e o ketoprofeno foram detectados em níveis alarmantes, com concentrações máximas de 36.8 e 9.8 µg/L, respectivamente. As concentrações de ibuprofeno relatadas para Costa Rica estiveram muito acima das PNECs, ao contrário dos outros países. Em geral, a poluição com PFs nos corpos d'água naturais das regiões densamente povoadas é mais grave devido ao uso em grande quantidade desses produtos pela grande população.

Tabela 3 - Ocorrência de alguns AINEs em águas superficiais em diferentes países.

AINEs	Concentração (ng/L)								
	China	Costa Rica[a]	França	Grécia	Coréia	Canadá[a]	Reino Unido	EU	PNEC
Ibuprofeno	ND-1417	5 (36788)	ND-8	167	<15-414	0.98 (79)	0.3-100	ND-77	5000
Naproxeno	ND-328		ND-6.4	3-322		1 (87)	0.3-149		37000
Ketoprofen		7(9808)	ND-22.0	0.4-39.5			0.5-14		15.6 x10^6
Diclofenaco		14(266)	ND-35.0	0.8-1043			0.5-261		10000
Carbamazepina		1(82)	ND-31.6		<4-595	3 (749)	0.5-684	ND-9.6	25000

[a]Concentração média com concentração máxima nos parênteses.

Fonte: Adaptado de LUO et al., (2014).

Spongberg et al. (2011) analisaram 34 Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) presentes em 86 amostras de água individuais coletadas de águas superficiais e locais costeiros na Costa Rica. Os locais de amostragem incluíram áreas que receberam esgoto tratado e não tratado e escoamento superficial. Os PPCPs detectados em concentrações mais altas foram ibuprofeno (37 µg/L), acetaminofeno (13 µg/L) e ketoprofeno (10 µg/L).

As freqüências e concentrações de produtos farmacêuticos são menores nas águas subterrâneas do que nas águas superficiais (VULLIET; CREN-OLIVÉ, 2011). Nessas águas, os fármacos não apresentam tendências significativas ou variações sazonais. As propriedades físico-químicas dos PFs são, portanto, importantes para a transferência dos compostos para as águas subterrâneas. Por exemplo, o coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}) indica mobilidade de contaminantes, onde os compostos com K_{OW} <1,5 tendem a permanecer na fase dissolvida (mais mobilidade) e são mais prováveis de ocorrer em águas subterrâneas (DOUGHERTY et al., 2010, HAWASH et al., 2023).

Os AINEs mais comumente detectados nas águas subterrâneas incluem ibuprofeno, diclofenaco, ácido salicílico e carbamazepina porque são amplamente e freqüentemente consumidos (HAWASH et al., 2023). Lapworth et al. (2012) discutiram os cinco PFs mais comumente relatados nas águas subterrâneas, com base em estudos realizados em 14 países da Europa, Oriente Médio, América do Norte e Ásia. As concentrações médias de carbamazepina, ibuprofeno e diclofenaco foram de 5 µg/L (n=23), 1,5 µg/L (n=14) e 121 ng/L (n=11), respectivamente.

Loos et al. (2010) relataram que a carbamazepina, que é um analgésico de uso comum, foi detectada em 42% das amostras de águas subterrâneas coletadas em 164 locais em 23 países europeus, com uma concentração máxima de 390 ng/L.

Na Tabela 4 são apresentados dados de ocorrência de PFs em águas subterrâneas em vários países. Para os países selecionados a maioria dos compostos foi detectada a menos de 500 ng/L nas águas subterrâneas. Esses compostos também são os mais comumente detectados em águas superficiais e águas residuais, evidenciando uma correlação da presença de PFs em diferentes sistemas aquáticos (HAWASH et al., 2023). Ao comparar as concentrações de ocorrência de PFs com as PNECs, a maioria dos compostos estava em níveis sem potencial significado ambiental. No entanto, é notável

que esses valores de PNECs foram determinados com base em compostos individuais em vez de misturas de contaminantes, como os encontrados em ambientes aquáticos.

Tabela 4 - Ocorrência de alguns AINEs em águas subterrâneas em diferentes países.

AINEs	Concentrações (ng/L)					
	Europa[a]	França[b]	Alemanha[c]	Espanha[ad]	EU[a]	PNEC
Ibuprofeno	3 (395)	0		185 (185)	3110	5000
Naproxeno		1.2		204 (145-263)		37000
Ketoprofeno	26 (2886)	2.8				15.6×10^6
Diclofenaco	0 (24)	9.7	3050	256 (35-477)		10000
Carbamazepina	12 (390)	10.4	2325		40 (420)	25000

[a]Concentração média com concentração máxima nos parênteses. [b]Concentração média. [c]Concentração máxima. [d]Concentração média com concentrações mínimas e máximas nos parênteses.

Fonte: Adaptado de LUO et al., (2014).

6. DESTINO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS NO AMBIENTE AQUÁTICO

Geralmente, o destino dos PFs no meio ambiente é dependente de uma série de fatores, como suas propriedades físico-químicas e em processos como partição para sedimentos e degradação no meio ambiente. Fatores ambientais como o clima, o valor do pH, a condição redox e os componentes de água e sedimentos também afetam o destino e o comportamento desses produtos farmacêuticos no meio ambiente (SUI et al., 2015; LAPWORTH et al., 2012, MLUNGUZA et al., 2019, Ferreira et al., 2022). Uma vez que os PFs entram em ambientes aquáticos, ocorrem processos de partição (sorção e dessorção) e degradação (degradação abiótica e biológica). A degradação abiótica inclui principalmente hidrólise e fotólise, enquanto a degradação biológica envolve diferentes níveis de organismos, como bactérias, fungos e algas.

6.1. PARTIÇÃO

Sorção e dessorção são responsáveis pela partição de um PF entre fase aquosa e fase de sedimento e afetam a biodisponibilidade do composto para a biota aquática. A sorção não é apenas devido às interacções hidrofóbicas, mas também é conduzida por outros processos de troca de catiões, complexação superficial entre outros. O processo de sorção é influenciado pela quantidade e natureza das partículas sólidas em suspensão na fase aquosa e propriedades de água e sedimentos, tais como o valor do pH e o teor de matéria orgânica.

Os AINEs têm valores de K_d e K_{oc} relativamente baixos devido à sua alta hidrofilicidade. Os valores sugerem que eles são principalmente particionados em fase aquosa no meio aquático. De fato, altas solubilidades na água e valores moderados de K_{ow} para este grupo de PFs podem refletir até certo ponto sua baixa tendência de partição em sedimentos aquáticos (YING et al., 2013).

6.2. DEGRADAÇÃO ABIÓTICA

6.2.1. FOTÓLISE

Alguns PFs são sensíveis à luz solar e podem ser decompostos ou transformados em água superficial (MONTEIRO; BOXALL, 2010, MLUNGUZA et al. ,2019). A fotólise de um produto químico é influenciada por fatores como estrutura química, pH da água, profundidade da água, matéria orgânica dissolvida e íons inorgânicos e clima.

Os AINEs como o diclofenaco, o ácido mefenâmico e o naproxeno são fotodegradáveis sob a luz solar (MONTEIRO; BOXALL, 2010). Experimentos de fotodegradação *in situ* em um pequeno riacho na Alemanha para 10 PFs pertencentes a várias classes terapêuticas (por exemplo, analgésicos, beta-bloqueadores e agentes hipolipemiantes) mostraram que a eliminação por fotólise é de menor importância para a maioria dos medicamentos nos rios. Somente sob condições ótimas do rio, a fotólise contribui com até 50% para a eliminação total de um medicamento altamente fotolábil como o diclofenaco (KUNKEL; RADKE, 2012).

6.2.2. HIDRÓLISE

A hidrólise é outro processo importante para alguns PFs no meio aquático. Mas nem todos os produtos farmacêuticos podem ser hidrolisados em água. Por exemplo, os esteróides e os fármacos ácidos não podem sofrer hidrólise.

6.3. DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA

A degradação microbiana é outro processo importante para os PFs no meio aquático e pode resultar na sua transformação parcial ou completa. Além de sua estrutura química inerente, as condições ambientais, como o potencial redox, são fatores cruciais que influenciam a biodegradação de um produto farmacêutico no meio ambiente (LOFFLER et al., 2005, MLUNGUZA et al. ,2019).

Os medicamentos ácidos como os AINEs são biodegradáveis em ambientes aquáticos. O ibuprofeno é degradável com meia-vida de 6 a 10 dias, enquanto a carbamazepina é bastante resistente à biodegradação com meia-vida até 328 dias (LOFFLER et al., 2005, FERREIRA et al., 2022).

Um estudo de biodegradação em escala de bancada mostrou biodegradação efetiva para cinco medicamentos ácidos: diclofenaco, bezafibrato, ibuprofeno, naproxeno e gemfibrozil com meias-vidas de 2.5 – 18.6 dias em condições aeróbias (KUNKEL et al., 2008). No mesmo estudo com condições anaeróbicas ou anóxicas, não foi observada degradação ou foi limitada para esses PFs ácidos.

7. EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS

Dados ecotoxicológicos têm sido levantados por pesquisadores, para se identificar PFs que são potencialmente perigosos para o meio ambiente, porém, os dados disponíveis na literatura são insuficientes. A ocorrência desses PFs residuais nos recursos hídricos demonstra uma necessidade de estudos que determinem os efeitos tóxicos desses produtos frente ao meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017, CARTAXO et al., 2020, FERREIRA et al., 2022).

Os produtos farmacêuticos estão comumente presentes em níveis baixos ao longo do ciclo de vida de muitos organismos aquáticos e os efeitos se acumulam lentamente e se manifestam como uma condição irreversível final que freqüentemente só é notada várias gerações mais tarde, afetando a sustentabilidade das populações de organismos aquáticos podendo-se apresentar vegetais, ricos em subprodutos de fármacos, e assim, alterar o metabolismo dos humanos e também dos animais (FERREIRA et al., 2022, HAWASH et al., 2023).

É importante notar que normalmente PFs são misturados no ambiente, causando efeitos combinados ou sinérgicos, o que pode ter consequências para os ecossistemas (QUINN et al., 2009, MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017, FERREIRA et al., 2022, HAWASH et al., 2023). Muito provavelmente, os efeitos que se podem esperar da exposição aos PFs serão crónicos, a baixos níveis, com o surgimento de alterações subtis. Entre os efeitos mais prováveis podemos encontrar as alterações endócrinas, indução/inibição de enzimas ou alteração de vias de sinalização, que não condicionam naturalmente a sobrevivência. Exemplos de efeitos adversos relatados para AINES incluem taxas de alimentação reduzidas, desenvolvimento de anormalidades e deterioração reprodutiva, anomalias no crescimento e no ciclo de vida (NUNES, 2010; HAWASH et al., 2023).

O diclofenaco é o composto que possui a maior toxicidade aguda na classe de AINEs. O peixe medaka japonês (*Oryzias latipes*) exposto a diferentes concentrações do diclofenaco ao longo de 6 semanas, mostrou um aumento acentuado do peso do fígado, juntamente com a produção de ovos melhorada ainda com uma redução no número de eventos de geração semanal. O diclofenaco, além de afetar o funcionamento do fígado e os rins em mamíferos e peixes, tem sido associado com o desaparecimento de abutres brancos na Índia e no Paquistão.

Os peixes são uma das espécies mais vulneráveis à alta concentração de produtos farmacêuticos, os efeitos a longo prazo sobre os peixes podem afetar o sistema de sobrevivência ou reprodução deles. Os resíduos de PFs simples e mistos têm causado impactos de reprodução negativos e alterações histopatológicas em peixes (GALUS et al., 2013a, 2013b).

O peixe-zebra exposto ao ibuprofeno durante 21 dias mostrou uma diminuição significativa na produção de ovos, redução da incubabilidade e aumento da mortalidade embrionária a 1 - 10 µg/L (JI et al., 2013). Além do ibuprofeno, outros AINEs também mostraram alterar a reprodução em peixes. Diclofenac (10 mg/L) reduziu significativamente a fertilidade e a incubabilidade dos embriões produzidos pela medaka japonesa exposta de segunda geração (LEE et al., 2011). No peixe-zebra, a exposição à carbamazepina a 0.5 e 10 µg/L durante 6 semanas resultou em diminuição da produção de ovos (GALUS et al., 2013b). Além disso, Galus et al. (2014) demonstraram que a exposição parental a 10 µg/L de carbamazepina reduziu o sucesso e a fecundidade da reprodução, morfologia e velocidade do esperma alterados. Esses estudos demonstram o potencial de a carbamazepina interferir nos processos reprodutivos do peixe-zebra. Os efeitos reprodutivos dos AINEs tendem a variar entre experimentos e espécies. Com base na evidência relatada, os AINEs podem afetar a reprodução do peixe, mas tais efeitos provavelmente só ocorrerão cronicamente e provavelmente somente em altas concentrações ambientais.

As misturas farmacêuticas geralmente envolvem compostos com modos de ação não relacionados, e há relativamente poucos estudos que analisam essas misturas. Uma exposição menor de seis semanas de peixe-zebra a uma mistura de 0.5 e 10 µg/L de acetaminofeno, carbamazepina e gemfibrozi reduziu significativamente a produção de embriões e aumentou a incidência de anormalidades no desenvolvimento (GALUS et al., 2013a). Compreender os efeitos reprodutivos de misturas de produtos farmacêuticos é necessário, pois os peixes são provavelmente expostos a múltiplos compostos durante longos períodos de tempo com o potencial de perturbar seu sistema endócrino em níveis muito baixos.

Além dos peixes, os efeitos adversos nas algas podem ser encontrados. Estudos relataram que o aumento da concentração de carbamazepina e diclofenaco leva a efeitos adversos nos cloroplastos em algas (VANNINI et al., 2011). É importante para as plantas realizar quase todas as sínteses de ácidos graxos nas plantas, além de realizar a fotossíntese. Portanto, os PFs provavelmente afetam a sobrevivência das algas devido à redução da taxa de fotosíntese afetando as funções dos cloroplastos. A grande quantidade de algas mortas leva a outro segundo risco ou efeitos colaterais para o ecossistema, como a eutrofização e a interrupção da cadeia alimentar. Isso afeta todo o equilíbrio do ecossistema aquático.

A taxa de crescimento populacional de *Daphnia magna* foi significativamente reduzida pelo ibuprofeno para concentrações variando de 0 a 80 mg/L (HECKAMANN et al., 2007). A reprodução foi afetada em todas as concentrações e completamente inibida no mais alto nível farmacêutico. Em relação aos organismos fotosintéticos aquáticos, os efeitos específicos foram notados, uma exposição de cinco dias nas concentrações entre 1-1000 µg/L estimulou o crescimento da cianobactéria *Synechocystis sp*. (FERNÁNDEZ et al., 2014). Em um estudo sobre o efeito de quatro fármacos em dáfnias, verificou-se que a mistura farmacêutica não afetou as sucessivas gerações de dáfnias (*D. magna*) de forma constante, o que implica a necessidade de novos estudos multigeracionais neste campo (DIETRICH et al., 2010). O diclofenaco também inibiu o crescimento do fitoplâncton marinho (*Dunaliella tertiolecta)* para concentrações acima de 25000 µg/L. Para este organismo, encontrou-se CE_{50} (96 h) de 185,690 µg/L (DELORENZO; FLEMING, 2008).

Finalmente é necessário ressaltarem que durante a pandemia de COVID-19, o consumo massivo de medicamentos dentre eles os AINEs utilizados aumentaram o descarte de resíduos farmacêuticos em diferentes matrizes aquosas (HAWASH et al., 2023).

Como tudo isso, conforme “recomendações realizadas por Hawash et al., (2023)”, os seguintes aspectos devem ser explorados em estudos futuros para vencer os desafios enfrentados:

- Promoção de caminhos inovadores para converter águas residuais carregadas de (PPCPs dentre eles os AINEs) em recursos de valor agregado para fins industriais.
- Para quantificação de dados, a implementação de uma estrutura padrão com verificações contínuas para remediação de águas residuais pode ser uma opção viável.
- Mudar as atitudes das pessoas sobre o despejo de águas residuais em corpos aquáticos e conscientizá-las sobre os benefícios da produção de energia para lidar com preocupações como poluição ambiental, aquecimento global e mudança climática.

- Avaliação do impacto a longo prazo dos resíduos de drogas na saúde humana e nos ecossistemas.
- Campanhas de conscientização, campanhas de mídia social e organizações não-governamentais devem incentivar e fornecer informações sobre a conversão eficiente de águas residuais em energia.

8. CONCLUSÕES

Há uma necessidade de obter mais conhecimento e compreensão profunda do destino e da ocorrência de produtos farmacêuticos e seus produtos de transformação no meio ambiente, a fim de avaliar corretamente os riscos potenciais que esses resíduos farmacêuticos representam para os ecossistemas.

Os produtos farmacêuticos são substâncias com potencial tóxico que merecem constante investigação e monitoramento. Embora tenham sido realizados muitos estudos de monitoramento em alguns países ao redor do mundo, mais classes de produtos farmacêuticos devem ser incluídas em futuros trabalhos.

A biodisponibilidade de produtos farmacêuticos para organismos aquáticos e seu potencial de bioacumulação em ambientes aquáticos são um tema interessante e devem continuar a serem investigados.

O uso crescente de medicamentos é fator importante de dispersão desse tipo de contaminante ao ambiente aquático, necessitando de melhor orientação e gestão sobre uso e principalmente de descarte seguros.

O governo tem um papel importante para estabelecer a regulamentação e o padrão de micropoluentes para reconhecer a potencial toxicidade do mesmo para que o controle e a restrição da fonte de produtos farmacêuticos possam ser mais eficazes.

REFERÊNCIAS

[1] BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. Química Nova, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

[2] BUENO, M. J. et al. Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. Analytical Chemistry, v. 79, n. 24, p. 9372-9384, 2007.

[3] BUENO, M. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. Environmental Pollution, v. 164, p. 267-273, 2012.

[4] CARRARA, C. et al. Fate of pharmaceutical and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada. Environmental science & technology, v. 42, n.8, p. 2805-2811, 2008.

[5] CARTAXO, A. et al. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. Brazilian Journal of development, v. 6, n.8, p. 61814-61827, 2020.

[6] CHEN, F. et al. Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. Environmental Pollution, v. 159, n. 6, p. 1490-1498, 2011.

[7] DELORENZO, M. E.; FLEMING, J. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species Dunaliella tertiolecta. Archives of environmental contamination and toxicology, v. 54, n. 2, p. 203-210, 2008.

[8] DIETRICH, S. et al. Single and combined toxicity of pharmaceuticals at environmentally relevant concentrations in Daphnia magna— a multigenerational study. Chemosphere, v. 79, p. 60–66, 2010.

[9] DOUGHERTY, J. A. et al. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. Journal of environmental quality, v. 39, n. 4, p. 1173-1180, 2010.

[10] DREWES, J. E. Ground water replenishment with recycled water—water quality improvements during managed aquifer recharge. Groundwater, v. 47, n. 4, p. 502-505, 2009.

[11] EGGEN, T.; MOEDER, M.; ARUKWE, A. Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants. Science of the Total Environment, v. 408, n. 21, p. 5147-5157, 2010.

[12] FENET, H. Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia. Chemosphere, v. 88, p. 49-54, 2012.

[13] FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. Chemical Engineering Journal, v. 228, p. 944-964, 2013

[14] FERNÁNDEZ, C.; BELTRAN, E.; TARAZONA, J. Pharmaceuticals Effects in the Environment. In "Encyclopedia of Toxicology". 3ª ed. Elsevier: Academic Press, 2014. ISBN 9780123864543.

[15] FERREIRA, E. et al. Avaliação da toxicidade dos anti-inflamatórios não esteróides (AINEs) no desenvolvimento da Hibiscus sabdariffa através da quantificação dos nitritos. Research, Society and Development, v. 11, n. 5, e23911528135-e23911528135, 2022.

[16] FUJIMORI, C. et al. Expression of cyclooxygenase-2 and prostaglandin receptor EP4b mRNA in the ovary of the medaka fish, Oryzias latipes: possible involvement in ovulation. Molecular and cellular endocrinology, v. 332, n. 1, p. 67-77, 2011.

[17] GALUS, M. et al. Chronic effects of exposure to a pharmaceutical mixture and municipal wastewater in zebrafish. Aquatic toxicology, v. 132, p. 212-222, 2013a.

[18] GALUS, M. et al. Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ systems in zebrafish. Aquatic toxicology, v. 132, p. 200–211, 2013b.

[19] GALUS M. et al. Effects of chronic, parental pharmaceutical exposure on zebrafish (Danio rerio) off spring . Aquatic toxicology, v. 151, p. 124 – 34, 2014.

[20] GARDNER, M. et al. The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents. Science of the Total Environment, v. 437, p. 363-372, 2012.

[21] GÓMEZ, M. J. et al. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. Journal of Chromatography, v. 1114, n. 2, p. 224-233, 2006.

[22] GÓMEZ, M.J. et al. Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. Science of the Total Environment, v. 420, p. 134–145, 2012.

[23] HAWASH, H.B. et al. Occurrence and spatial distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment, their characteristics, and adopted legislations. Journal of Water Process Engineering, v 52, 103490. 2023.

[24] HECKMANN, L. H. et al. Chronic toxicity of ibuprofen to Daphnia magna: effects on life history traits and population dynamics. Toxicology letters, v. 172, n. 3, p. 137-145, 2007.

[25] JI, K. et al. Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on hormones and genes of the hypothalamic-pituitary-gonad axis, and reproduction of zebrafish. Journal of hazardous materials, v. 254, p. 242-251, 2013.

[26] KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. Water research, v. 42, n. 13, p. 3498-3518, 2008.

[27] KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use–present knowledge and future challenges. Journal of environmental management, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.

[28] KUNKEL, U.; RADKE, M. Biodegradation of acidic pharmaceuticals in bed sediments: insight from a laboratory experiment. Environmental science & technology, v. 42, n. 19, p. 7273-7279, 2008.

[29] KUNKEL, U.; RADKE, M. Fate of pharmaceuticals in rivers: deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. Water research, v. 46, n.17, p. 5551-5565, 2012.

[30] LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. Environmental pollution, v. 163, p. 287-303, 2012.

[31] LEE, J. et al. Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. Ecotoxicology and environmental safety, v. 74, n. 5, p. 1216-1225, 2011.

[32] LIN, A.Y.C.; YU, T.H.; LIN, C.F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. Chemosphere, v. 74, p. 131–141, 2008.

[33] LÖFFLER, D. et al. Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. Environmental Science & Technology, v. 39, n. 14, p. 5209-5218, 2005.

[34] LOOS, R. et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. Water research, v. 44, n. 14, p. 4115-4126, 2010.

[35] LUO, Y.L. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment. V. 473, p. 619–641, 2014.

[36] MEFFE, R.; DE BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: a first overview of the situation in Italy. Science of the Total Environment, v. 481, p. 280–295, 2014.

[37] MLUNGUZA, N.Y. et al. Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 3, pág. 103142, 2019.

[38] MONTAGNER, CASSIANA C., CRISTIANE VIDAL, AND RAPHAEL D. ACAYABA. "Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios." Química Nova, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

[39] MONTEIRO, S. C.; BOXALL, A. B. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. In Reviews of environmental contamination and toxicology (pp. 53-154). Springer New York. 2010.

[40] NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. Revista Captar: Ciência e Ambiente para Todos, v. 2, n. 1, 2010.

[41] PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. Science of the Total Environment, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010.

[42] POYNTON, H. C.; VULPE, C. D. Ecotoxicogenomics: emerging technologies for emerging contaminants. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, v. 45, n. 1, p. 83-96, 2009.

[43] QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, Hydra attenuata. Science of the Total Environment, v. 407, n. 3, p. 1072-1079, 2009.

[44] RICHARDSON, M.L.; BOWRON, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Journal of Pharmacy and Pharmacology, v. 37, n. 1, p. 1-12, 1985.

[45] SANTOS, J. L. et al. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). Journal of hazardous materials, v. 164, n. 2, p. 1509-1516, 2009.

[46] SANTOS, L.H. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. Journal of hazardous materials, v. 175, n. 1, p. 45-95, 2010.

[47] SPONGBERG, A.L. et al. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. Water research, v. 45, n. 20, p. 6709-6717, 2011.

[48] STUART, M. et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. Science of the Total Environment, v. 416, p. 1-21, 2012.

[49] SUI, Q. et al. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review. Emerging Contaminants, v. 1, n. 1, p. 14-24, 2015.

[50] VANNINI, C. et al. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae Pseudokirchneriella subcapitata. Aquatic toxicology, v. 101, n.2, p. 459-465, 2011.

[51] VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. Environmental Pollution, v. 159, n. 10, p. 2929-2934, 2011.

[52] WANG, C. et al. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Water research, v. 45, n. 4, p. 1818-1828, 2011.

[53] WOOD, T.P.; DUVENAGE, C.; ROHWER, E. The occurrence of anti-retroviral compounds used for HIV treatment in South African surface water. Environmental Pollution, v. 199, p. 235-243, 2015.

[54] YING, G.G et al. Fate and occurrence of pharmaceuticals in the aquatic environment (surface water and sediment). Comprehensive Analytical Chemistry. Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle: Occurrence and Transformation in the Environment, v. 62, p. 453-557, 2013.

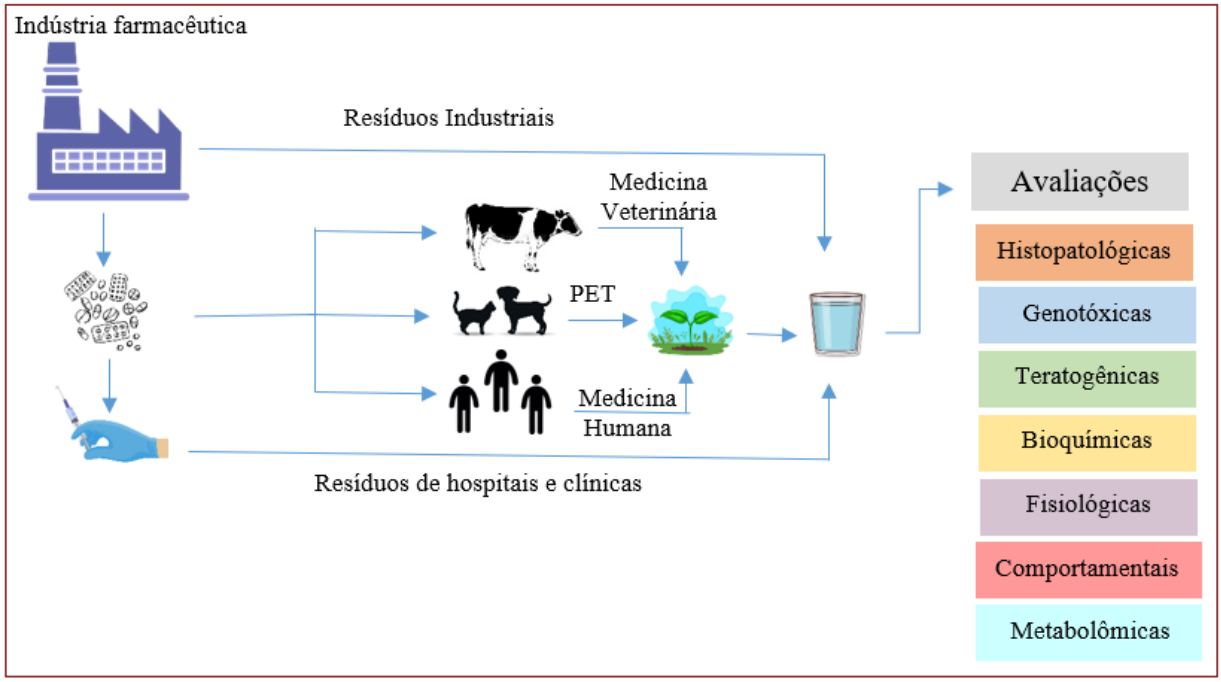
Capítulo 4

Identificação de biomarcadores de danos após exposições a antibióticos em organismos aquáticos não-alvo

Keivison Almeida Monteiro
Karina Esther Vasquez Sanjuan
Aline Aparecida dos Santos Silva
Víctor Gerardo Petro Hernández
Alex Filipe Ramos de Sousa
Bárbara Franca dos Santos

Resumo: Os antibióticos são medicamentos de grande importância para os humanos e animais. Estes antimicrobianos atuam na eliminação ou diminuição de bactérias. Entretanto, devido ao seu extensivo uso esses medicamentos são facilmente detectados nas águas, e podem causar danos a organismos não-alvo. Para a compreensão da interferência ambiental desses poluentes, torna-se necessária a utilização de ferramentas que revelem a gravidade do problema. Dessa forma, biomarcadores são aplicados nos estudos de ecotoxicidade. Portanto, objetivou-se neste estudo realizar revisão bibliográfica sistematizada sobre os possíveis danos causados por exposição a antibióticos em organismos aquáticos não-alvo. A revisão consistiu em uma busca nas bases de dados Google Scholar, PubMed, ScienceDirect. Foram utilizadas as seguintes palavras-chave: "Antibiotic, Ecotoxicity, Biomarkers". Foram elegíveis as publicações dos últimos 10 anos (2011 - 2021). A seleção inicial consistiu no título e resumo. Após a escolha do material, os dados encontrados foram tabulados. Foram identificados 19 artigos nas bases de dados consultadas, sendo 11 no Google Scholar, três no PubMed e cinco no ScienceDirect. Os estudos incluídos foram realizados em seis diferentes países. Os modelos usados para os estudos foram peixes, microcrustáceos, microalgas, anfíbios, moluscos bivalves, cianobactérias e plantas aquáticas. A maioria dos estudos observaram o estado oxidativo dos modelos propostos, porém também realizaram avaliações histopatológicas, genotóxicas, teratogênicas, bioquímicas, fisiológicas, comportamentais e metabolômicas. De maneira geral, os antibióticos mesmo que em pequenas concentrações são potenciais causadores de danos, e algumas espécies são muito sensíveis a esses medicamentos; dessa forma é necessário o desenvolvimento de mais trabalhos que busquem avaliar a toxicidade destes compostos separados ou combinados para a obtenção de mais respostas, e para além disso buscar por possíveis formas de tratamento desses xenobióticos no ambiente aquático.

Palavras-Chave: Antimicrobianos; Estresse oxidativo; Ecotoxicologia Aquática.



1. INTRODUÇÃO

Os antimicrobianos são utilizados para matar ou inibir o crescimento de microrganismos, como bactérias, vírus, protozoários e fungos. Esses medicamentos são comumente utilizados no mundo. De acordo com sua origem eles podem ser considerados como naturais, semissintéticos ou sintéticos. Entre os antimicrobianos, destacam-se os antibióticos que são medicamentos que agem exclusivamente em bactérias (KÜMMERER, 2009, JI et al., 2012).

Através dos antibióticos foi iniciada uma nova era na medicina, garantido e promovendo melhorias na qualidade de vida dos seres humanos e animais, permitindo a cura e mitigação de enfermidades, e também aumento na produção agropecuária (KÜMMERER, 2009; CARVALHO; SANTOS, 2016). A função desses fármacos se baseia em impedir a atividade das bactérias, podendo atuar nos ácidos nucleicos, na síntese proteica ou na biossíntese da parede celular (SCHMIEDER; EDWARDS, 2012). Estes medicamentos podem ser de amplo espectro atuando sobre diversas bactérias ou podem ser mais específicos. Existem no mercado atualmente aproximadamente 250 antibióticos diferentes (KUMAR et al., 2012), e através dessa grande variedade é possível diferir as diversas classes de antibióticos e as classificar de acordo com seu mecanismo de ação ou estrutura química; podem ser subdivididos, por exemplo, em ß-lactâmicos, quinolonas, tetraciclinas, aminoglicosidases, glicopeptideos, macrolídeos, sulfonamidas (KÜMMERER, 2009; ROOSE-AMSALEG; LAVERMAN, 2015).

Os antibióticos após administrados em humanos e animais são absorvidos e metabolizados, entretanto certa quantidade deste medicamento que não foi absorvido é excretada pela urina ou pelas fezes ainda na sua forma ativa. Nas estações de tratamento de esgoto, normalmente, estes compostos não são efetivamente eliminados e podem contaminar o meio ambiente e acumular nos organismos (KÜMMERER, 2009; STRAUB et al., 2012; SINTHUCHAI et al., 2016). A degradação e eliminação dos antibióticos no ambiente aquático pode ser resultado de diversos processos, podendo sofrer ação de

bactérias e fungos, ou podem ser submetidos à processos de hidrólise, fotólise, sorção, oxidação e redução (KÜMMERER, 2009). Esses fármacos podem ser encontrados em diferentes concentrações na água, normalmente variando entre ng/L a µg/L (BARBOSA et al., 2016; KRZEMINSKI et al., 2019). A disponibilidade e persistência de antibióticos na água podem interferir e causar problemas mesmo em baixas concentrações, entre eles ocasionar a redução da população bacteriana, assim como, possibilitar o surgimento bactérias resistentes a antibióticos e genes de resistência a antibióticos (AKIBA et al., 2016; GRENNI et al., 2018). Além disso, esses medicamentos também podem agir sobre organismos não-alvo, causando toxidade aguda e toxicidade crônica (KÜMMERER, 2009; BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016). Embora os antibióticos tenham sido detectados em muitos ambientes, o conhecimento sobre sua ação e efeitos nos organismos foram poucos estudados.

Os biomarcadores são ferramentas de grande importância para a observação de possíveis danos aos organismos não-alvos, auxiliando no entendimento da relação causa-efeito e dose-efeito, não obstante ajuda no monitoramento ambiental e na compreensão do mecanismo de ação. Os biomarcadores fisiológicos e histopatológicos são amplamente utilizados (ADAMS, 1990; WALKER et al., 1996).

Diante do exposto, objetivou-se neste estudo realizar revisão bibliográfica sistematizada sobre os possíveis danos causados por exposição à antibióticos em organismos aquáticos não-alvo.

2. METODOLOGIA

A revisão consistiu em uma busca nas bases de dados Google Scholar, PubMed, ScienceDirect. Foram utilizados os seguintes termos de busca em inglês: Antibiotic, Ecotoxicity, Biomarkers. Foram elegíveis as publicações dos últimos 10 anos (2011 - 2021). Foram selecionados apenas artigos em inglês. Para a triagem dos artigos foram considerados apenas organismos de vida aquática, expostos à antibióticos. A seleção inicial consistiu no título e resumo. Estudos duplicados, estudos *in vitro*, teses e dissertações foram excluídas. Após a escolha do material, os dados encontrados foram tabulados compreendendo os seguintes aspectos: o local de estudo, organismos utilizados, tipos e concentrações de antibióticos.

3. RESULTADOS

Foram identificados, segundo os critérios utilizados, 19 artigos nas bases de dados consultadas, sendo 11 no Google Scholar, três no PubMed e cinco no ScienceDirect. Os estudos incluídos foram realizados em seis diferentes países, são eles: China, Portugal, Japão, México, Argentina e Índia. A maioria foi conduzida na China (9) e em Portugal (6). Os modelos usados para os estudos foram peixes, microcrustáceos, microalgas, anfíbios, moluscos bivalves, cianobactérias e plantas aquáticas. A maioria dos estudos observaram o estado oxidativo dos modelos propostos, porém também realizaram avaliações histopatológicas, genotóxicas, teratogênicas, bioquímicas, fisiológicas, comportamentais e metabolômicas. De maneira geral, os antibióticos mesmo que em pequenas concentrações são potenciais causadores de danos, e algumas espécies são muito sensíveis a esses medicamentos (Tabela1).

Tabela 1- Características dos estudos selecionados.

Referência	País	Modelo	Antibiótico	Concentração	Duração da Intervenção	Resposta
Zhao et al, 2021	China	*Cyprinus carpio*	Norfloxacino	100 ng/L; 10µg/L e 1 mg/L,	42 dias	Alterações histomorfológicas e no sistema imune, e estresse oxidativo.
Nunes et al., 2015	Portugal	*Gambusia hoolbrooki*	Tetraciclina	5, 50, e 500 ng/L	96h	Alterações histológicas, estresse oxidativo.
Nunes et al., 2017	Portugal	*Daphnia magna*	Ciprofloxacina	0,005; 0,013; 0,031; 0,078 e 195 mg/L	21 dias	Estresse oxidativo e danos genotóxicos.
Rodrigues et al., 2019	Portugal	*Sparus aurata*	Eritromicina	0,3; 1,7; 10; 60 e 300 µg/L / 0,5, 2 e 8 µg/L	96 h; 28 dias	Estresse oxidativo e danos genotóxicos leves.
Ngueyen et al, 2021	Japão	*Daphnia magna*	Ciprofloxacina e Ofloxacina	50; 500; e 5000 µg/L	42 dias	Maturação precoce, redução da fertilidade e deterioração da prole.
Zhang et al, 2021	China	*Raphidocelis subcapitata*	Sulfametoxazol e Eritromicina	0,49; 0,044 e 0,06 mg/L	96h	Inibição do crescimento, diminuição da capacidade fotossintetizante e estresse oxidativo.
Nakano et al, 2015	Japão	*Oncorhynchus kisutch*	Oxitetraciclina	100 mg/kg	14 dias	Estresse oxidativo.
Wang et al, 2021	China	*Danio rerio*	4-Epianidrotetraciclina	1,25; 2,5; 5; 10 e 20 mg/L	96h	Estresse oxidativo e apoptose das células embrionárias.
Escobar - Huerfano et al., 2020	México	*Cyprinus carpio*	Tetraciclina	90; 180; 270; 360; 450; 540; 630; 720; 810 e 900 µg/L	96h	Efeitos embriotóxicos e teratogênicos.
Han et al., 2020	China	*Raphidocelis subcapitata e Chlorella vulgaris*	Roxitromicina	0,01 e 0,09 mg/L	7 dias	Alteração no crescimento e estresse oxidativo.
Yu et al., 2019	China	*Danio rerio*	Clorotetraciclina e Oxitetracilina	0,2; 2 e 20 mg/L / 0,05; 0,5 e 5 mg/L	48h	Estresse oxidativo e inibição de vias de ativação de enzimas antioxidantes.
Peltzer et al, 2017	Argentina	*Rhinella arenarum*	Enrofloxacina e Ciprofloxacina	1; 10; 100 e 1000 µg/L	96h	Alterações no desenvolvimento, crescimento e na atividade oxidante.
Ramesh et al, 2020	India	*Cirrhinus mrigala*	Ciprofloxacina	1 e 1,5 µg/L	15 dias	Estresse oxidativo, dano histopatológicos e alterações em íons inorgânicos.
Chen et al., 2021	China	*Mytilus galloprovincialis*	Sulfametoxazol	0,5; 50 e 500 µg/L	12 dias	Bioacúmulo, estrese oxidativo e alteração transcricional.
Liang et al, 2020	China	*Mytilus edulis*	Eritromicina	50; 100; 200 e 400 mg/L	2 e 7 dias	Indução de defesas antioxidantes e desbalanço metabólico.
Guo et al, 2020	China	*Raphidocelis subcapitata e Chlorella vulgaris*	Claritromicina	5, 20, 40, 80 µg/L	7 dias	Estresse oxidativo.
Wan et al, 2021	China	*Microcystis aeruginosa*	Moxifloxacina e Gatifloxacina	5; 10; 20; 50; e 100 µg/L	96h	Inibição do crescimento, danos aos fotossistemas e estresse oxidativo.
Nunes et al, 2019	Portugal	*Lemna minor e Lemna gibba*	Ciprofloxacina	0,005; 0,013; 0,031; 0,078 e 0.195 mg/L	48h	Diminuição de carotenoides e ativação de respostas antioxidante.
Dionísio et al, 2020	Portugal	*Daphnia magna*	Ciprofloxacina	1,282; 2,563; 5,125; 10,25 e 20.5 mg/L / 0,5; 2,5; 12,5 e 62,5 µg/L	48h/ 21 dias	Estresse oxidativo

Fonte: Autores (2023)

Uma variedade de xenobióticos podem provocar estresse oxidativo em organismo aquáticos através da indução do aumento das espécies reativas de oxigênio em relação a capacidade antioxidante do organismo, e dessa forma podem causar danos ao espécime. Existem enzimas específicas para atuarem na defesa antioxidante prevenindo o estresse oxidativo, dentre elas destacam-se como biomarcadores, a superóxido dismutase (SOD) que atua catalisando a redução do radical ânion superóxido em peróxido de hidrogênio. Assim como a SOD, a catalase também atua na primeira linha de defesa antioxidante, sua função é degradar o peróxido de hidrogênio em água; por sua vez, a enzima glutationa-S-transferase participa do processo de desintoxicação biológica (GOWLAN et al., 2002; LIU et al., 2014; RAMOS et al., 2014). Entretanto, quando as enzimas não conseguem evitar o estresse oxidativo, danos podem ser observados, para isso, um biomarcador muito

utilizado é o malondialdeido (MDA) que é o produto da peroxidação lipídica (BRANDÃO et al., 2013).

A ação dos antibióticos enrofloxacina e ciprofloxacina foram analisadas em larvas de *Rhinella arenarum,* um anfíbio, e foi observado que esses fármacos causaram alterações no desenvolvimento, crescimento destes indivíduos expostos, além disso foi notado o aumento da atividade das enzimas antioxidantes para combater os possíveis danos.

Os peixes são organismos sensíveis a ação dos antibióticos e diversos estudos tem buscado respostas após à exposição a diferentes concentrações. No peixe *Sparus aurata* foram avaliados os efeitos de eritromicina através de teste de toxicidade agudo e crônico considerando biomarcadores de estresse oxidativo, genotoxicidade, neurotransmissão e metabolismo energético. Os resultados mostraram que a eritromicina não promoveu efeitos significativos nos biomarcadores de desintoxicação, porém induziram leves efeitos pró-oxidativos, neurotóxicos e metabólicos, assim como danos ao DNA (RODRIGUES et al., 2019). Os marcadores de genotoxicidade ajudam a entender os danos que ocorreram no DNA. Nakano e colaboradores (2015) avaliaram a oxitetraciclina em *Oncorhynchus kisutch* e compreenderam que altas concentrações deste antibiótico causam danos oxidativos, principalmente no fígado. A norfloxacina também demonstrou toxicidade em *Cyprinus carpio* durante exposição de 42 dias; os resultados expuseram estresse oxidativo, danos ao epitélio intestinal e interferência no sistema imunológico (ZHAO et al., 2021).

Não obstante os embriões e ovos de *C. carpio* se mostraram sensíveis a ação da tetraciclina em concentrações ambientalmente relevantes, os dados revelaram a presença de malformações nas estruturas dos organismos, sugerindo para estes antibióticos perfil de embriotoxicidade e teratogenicidade (ESCOBAR-HUERFANO et al., 2020). Os embriões são suscetíveis aos efeitos dos antibióticos, como demonstrado por Wang e colaboradores (2021), os quais avaliaram o efeito do produto da tetraciclina, o 4-epianidrotetraciclina, em embriões de *Danio rerio*. Os resultados indicam que a exposição a esse composto pode perturbar o equilíbrio redox dos embriões, comprometendo as células embrionárias. Larvas de *D. rerio* também se mostraram sensível aos efeitos de clorotetraciclina e oxitetraciclina. Foi verificado que esses medicamentos induzem o estresse oxidativo, assim como são capazes de inibir vias de sinalização e a atividade enzimática, dessa maneira afetando a capacidade antioxidante da larva do peixe-zebra (YU et al., 2019).

A histologia também é uma técnica bastante utilizada como biomarcador de danos. A histopatologia revela como os tecidos e células respondem ao agente estressor. Para isso, metodologias são empregadas para definir e categorizar as informações obtidas em cada tipo de tecido. Em *Cirrhinus mrigala*, após exposição ao antibiótico ciprofloxacina, os autores notaram danos histopatológicos nas brânquias, fígado e rim, assim como, estresse oxidativo e diminuição de íons inorgânicos (RAMESH et al., 2020). Nunes e colaboradores (2015) buscaram compreender a ação da tetraciclina em *Gambusia holbrooki,* para isso realizaram a avaliação histopatológica nas brânquias e fígado e constataram alterações nos tecidos, como por exemplo: hipertrofia, fusão lamelar, aneurisma, necrose, lesões inflamatórias e vacuolização, também utilizaram as enzimas CAT e GST como biomarcadores de estresse oxidativo, e perceberam o aumento da atividade da CAT e GST, sugerindo efeitos oxidativos.

O microcrustáceo *Daphnia magna* é amplamente utilizado em estudos de ecotoxicidade. A exemplo disso, foram realizados testes com *D. magna* para verificar os efeitos da ciprofloxacina em concentrações ambientalmente relevantes; nessas

concentrações, o antibiótico não causou impactos significativos nos parâmetros de vida do organismo, no entanto, foram registrados cenários de estresse oxidativo e danos genotóxicos. Apesar da ocorrência de efeitos bioquímicos leves, os autores sugeriram o estabelecimento de condições pró-oxidativas, uma vez que um cenário completo de estresse oxidativo não foi de fato estabelecido (NUNES et al., 2017). Também em *D. magna* após teste de toxicidade aguda por ciprofloxacina e ofloxacina, não foram observadas mortes, entretanto foi considerado que as exposições modificaram as propriedades endógenas (hormonais) de *D. magna* como a indução de maturação precoce, reduções no tamanho da ninhada e degradação da prole (NGUYEN et al., 2021). Dionísio et al. (2020) observaram em *D. magna* estresse oxidativo causado pela ciprofloxacina.

Alguns estudos consideraram a toxicidade de antibióticos em moluscos bivalves. Em *Mytilus galloprovincialis* foi testado o antibiótico sulfametoxazol. Esta espécie demostrou facilidade para acumular o antibiótico, neste estudo houve a ativação da expressão dos genes das enzimas antioxidantes as quais atuarem impedido o avanço do estresse oxidativo. Liang et al. (2020) conduziram o experimento com a espécie *Mytilus edulis* e expuseram os organismos a eritromicina a fim de determinar as atividades de GST e CAT e realizar análises metabolômicas, dessa maneira foi observado que altas doses do antibiótico perturbaram o equilíbrio metabólico e ativam as defesas antioxidantes.

Em relação a microalgas, Zhang e colaboradores (2021) avaliaram os efeitos combinados de dois antibióticos (sulfametoxazol e eritromicina) em *Raphidocelis subcapitata.* O tratamento durou 96h e foi notado efeito sobre o crescimento da microalga, além da redução de clorofila e carotenoide, observaram também estresse oxidativo; a partir dos resultados obtidos concluíram que sulfametoxazol é mais tóxico do que a eritromicina para *R. subcapitata.* Han et al. (2020) avaliaram o estresse oxidativo causado por roxitromicina em *R. subcapitata* e *Chlorella vulgaris*. O crescimento de *R. subcapitata* foi inibido, ademais o antibiótico estimulou as células a produzirem espécies reativas de oxigênio excessivamente, ativando o sistema antioxidante. Em *C. vulgaris*, o conteúdo de malondialdeido e as atividades enzimáticas dos antioxidantes diminuíram. A ação de claritromicina, da mesma forma, foi avaliada em *R. subcapitata* e *C. vulgaris*. Os pesquisadores notaram que o crescimento de *R. subcapitata* foi inibido, e o nível de espécies reativas de oxigênio foram aumentados, causando estresse oxidativo (GUO et al., 2020). Diante do exposto nos estudos acima a espécie *R. subcapitata* aparenta ser muito suscetível a ação dos diferentes antibióticos.

A cianobactéria, *Microcystis aeruginosa, foi submetida ao teste de toxicidade a fim de avaliar os* efeitos cusados por moxifloxacna e gatifloxacina (fluoroquinolonas). Os resultados revelaram danos irreversíveis ao fotossistemas, estresse oxidativo, e que a clorofila é o pigmento mais suscetível a danos (WAN et al., 2021). As macrófitas, *Lemna minor* e *Lemna gibba*, foram expostas a ciprofloxacina; os dados sugeriram que não houve alterações na capacidade fotossintética. A atividade da enzima antioxidante catalase aumentou significativamente em *L. minor*, e houve a ativação do sistema de defesa antioxidante de ambas as espécies (NUNES et al., 2019).

Por fim, como compreendido através dos trabalhos descritos acima, a diversidade de antibióticos testados em diferentes concentrações e em diferentes espécies, comprova que esses medicamentos não só atuam em bactérias como também podem atingir organismos não-alvo, e ocasionar as mais diversas lesões no material genético, na célula, no tecido e no comportamento do indivíduo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto na revisão, o cenário ambiental necessita do desenvolvimento de mais trabalhos que busquem avaliar a toxicidade dos antibióticos, seja observando sua ação individual ou seus efeitos combinados com outros compostos, dessa maneira serão obtidas mais respostas sobre a toxicidade destes medicamentos; assim como, é interessante identificar os organismos sensíveis a esses poluentes. É urgente a busca por métodos efetivos/analíticos que possam remover os antibióticos do ambiente aquático.

Os biomarcadores são excelentes ferramentas de monitoramento de toxicidade. As pesquisas ecotoxicológicas, dentro do seu contexto, deveriam utilizar uma abordagem de múltiplos biomarcadores que irão responder de maneira mais efetiva as perguntas da pesquisa.

REFERÊNCIAS

[1] Adams, S.M. et al. 1990. Application of bioindicators in assessing the health of fish populations experiencing contaminant stress. In: MCcarthy, J.F.; Shugart, L.R. (Ed.). Biomarkers of environmental contamination, Boca Raton: Lewis Publishers, p. 333-353.

[2] Akiba, M.; Sekizuka, T.; Yamashita, A.; Kuroda, M.; Fujii, Y.; Murata, M.; Lee, K.; Joshua, D.I.; Balakrishna, K.; Bairy, I.; Subramanian, K.; Krishnan, P.; Munuswamy, N.; Sinha, R.K.; Iwata, T.; Kusumoto, M.; Guruge, K.S. 2016. Distribution and relationships of antimicrobial resistance determinants among extended-spectrum-cephalosporin-resistant or carbapenem-resistant Escherichia coli isolates from rivers and sewage treatment plants in India. Antimicrobian Agents Chemotherapy, 60, 2972–2980.

[3] Barbosa, M.O.; Moreira, N.F.F.; Ribeiro, A.R.; Pereira, M.F.R.; Silva, A.M.T. 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495. Water Rescue, 94, 257–279.

[4] Bengtsson-Palme, J.; Larsson, D.G.J. 2016. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: proposed limits for environmental regulation. Environmental International, 86.

[5] Brandão, F.P.; Rodrigues, S.; Castro, B.B.; Gonçalves, F.; Antunes, S.C.; Nunes, B. 2013. Short-term effects of neuroactive pharmaceutical drugs on a fish species: biochemical and behavioural effects. Aquatic Toxicology, 144–145, 218–229

[6] Carvalho, I.T; Santos, L. 2016. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. Environment International, 94, 736–757.

[7] Dionísio, R.; Daniel, D.; Alkimin, G.D.; Nunes, B. 2020. Multi-parametric analysis of ciprofloxacin toxicity at ecologically relevant levels: Short- and long-term effects on Daphnia magna. Environmental Toxicology and Pharmacology, 74, 103295.

[8] Escobar-Huerfano F, Gómez-Oliván LM, Luja-Mondragón M, et al. 2020. Embryotoxic and teratogenic profile of tretracycline at environmentally relevant concentrations on Cyprinus carpio. Chemosphere, 240, 124969.

[9] Gowlan, B.T.G. et al. 2002. Cypermethrin induces glutathione S-transferase activity in the shore crab, Carcinus maenas. Marine Environment Rescue, 54, 169–177.

[10] Grenni, P.; Ancona, V.; Barra Caracciolo, A. 2018. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review. Microchemical, 136.

[11] Guo, J, Peng J, Lei Y, et al. 2020. Comparison of oxidative stress induced by clarithromycin in two freshwater microalgae Raphidocelis subcapitata and Chlorella vulgaris. Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands), 219:105376.

[12] Han, Q, Zheng Y, Qi Q, et al. 2020. Involvement of oxidative stress in the sensitivity of two algal species exposed to roxithromycin. Ecotoxicology (London, England), 29(5), 625-633.

[13] Ji, X., Shen, Q., Liu, F., Ma, J., Xu, G., Wang, Y., Wu, M., 2012. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China. Journal Hazard Material, 235, 178–185.

[14] Krzeminski, P.; Tomei, M.C.; Karaolia, P.; Langenhoff, A.; Almeida, C.M.R.; Felis, E.; Gritten, F.; Andersen, H.R.; Fernandes, T.; Manaia, C.M.; Rizzo, L.; Fatta-Kassinos, D. 2019. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: a review. Science Total Environmental, 648, 1052–1081.

[15] KUMAR, R. R.; Lee, J.T.; Cho, J.Y. 2012. Fate, occurrence, and toxicity of veterinary antibiotics in environment. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 55, 701–70

[16] KÜMMERER, K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I. Chemosphere, 75, 417–434.

[17] Liang R, Shao X, Shi Y, Jiang L, Han G. 2020. Antioxidant defenses and metabolic responses of blue mussels (Mytilus edulis) exposed to various concentrations of erythromycin. The Science of the Total Environment, 698, 134221.

[18] Liu, J.; Lu, G.; Ding, J.; Zhang, Z.; Wang, Y. 2014. Tissue distribution, bioconcentration, metabolism, and effects of erythromycin in crucian carp (Carassius auratus). Science of the Total Environment, 490, 914–920.

[19] Nakano, T., Hayashi S., Nagamine, N. 2018.Effect of excessive doses of oxytetracycline on stress-related biomarker expression in coho salmon. Environmental Science and Pollution Research International, 25 (8), 7121-7128.

[20] Nguyen, T.D, Itayama, T., Ramaraj, R., et al. 2021. Chronic ecotoxicology and statistical investigation of ciprofloxacin and ofloxacin to Daphnia magna under extendedly long-term exposure. Environmental Pollution, 291, 118095.

[21] Nunes, B.; Leal, C.; Rodrigues, S.; Antunes, S.C. 2018.Assessment of ecotoxicological effects of ciprofloxacin in Daphnia magna: life-history traits, biochemical and genotoxic effects. Water Sci Technol, (3): 835–844.

[22] Nunes, B., Veiga, V., Frankenbach, S., Serôdio J., Pinto, G. 2019. Evaluation of physiological changes induced by the fluoroquinolone antibiotic ciprofloxacin in the freshwater macrophyte species Lemna minor and Lemna gibba. Environmental Toxicology and Pharmacology,72, 103242.

[23] Peltzer, P. M., Lajmanovich, R. C., Attademo, A. M., Junges, C. M., Teglia, C. M., Martinuzzi, C., Curi, L., Culzoni, M. J., & Goicoechea, H. C. 2017. Ecotoxicity of veterinary enrofloxacin and ciprofloxacin antibiotics on anuran amphibian larvae. Environmental toxicology and pharmacology, 51, 114–123.

[24] Pruden, R.; Pei, H.; Storteboom, K.H.; Carlson.2006. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in northern Colorado. Environmental Science Technology, 40, 7445 - 7450.

[25] Ramesh, M., Sujitha, M., Anila, P.A., Ren, Z., & Poopal, R.K. 2020. Responses of Cirrhinus mrigala to second-generation fluoroquinolone (ciprofloxacin) toxicity: Assessment of antioxidants, tissue morphology, and inorganic ions. Environmental Toxicology, 36, 887 - 902.

[26] Ramos, A.S.; Correia, A.T.; Antunes, S.C.; Gonçalves, F.; Nunes, B. 2014. Effect of acetaminophen exposure in Oncorhynchus mykiss gills and liver: detoxification mechanisms, oxidative defence system and peroxidative damage. Environment Toxicology and Pharmacology, 37, 1221–1228.

[27] Rodrigues, S., Antunes, S. C., Correia, A. T., Golovko, O., Žlábek, V., & Nunes, B. 2019. Assessment of toxic effects of the antibiotic erythromycin on the marine fish gilthead seabream (Sparus aurata L.) by a multi-biomarker approach. Chemosphere, 216, 234–247.

[28] Roose-Amsaleg, C.;Laverman, A.M. 2015.Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes. Environmental Science and Pollution Research, 23(5), 4000–4012.

[29] Sinthuchai, D.; Boontanon, S.K.; Boontanon, N.; Polprasert, C. 2016. Evaluation of removal efficiency of human antibiotics in wastewater treatment plants in Bangkok, Thailand. Water Science Technolology, 73, 182–191.

[30] Straub, J.O.2016. Aquatic environmental risk assessment for human use of the old antibiotic sulfamethoxazole in Europe. Environmental Toxicology Chemical 35, 767 - 779.

[31] Schmieder, R.; Edwards, R. 2012. Insights into antibiotic resistance through metagenomic approaches. Future Microbiology, 7, 73–89.

[32] Walker, C.; H. et al. 1996. Principles of ecotoxicology. London: Taylor & Francis.

[33] Wan L, Wu Y, Zhang B, et al. 2021. Effects of moxifloxacin and gatifloxacin stress on growth, photosynthesis, antioxidant responses, and microcystin release in Microcystis aeruginosa. Journal of Hazardous Materials, 409, 124518.

[34] Wang M, Zhao J, Wu L, Ma T. 2021. Effects of 4-epianhydrotetracycline on oxidative stress in zebrafish (Danio rerio) embryos. The Science of the Total Environment, 796, 149047.

[35] Yu X, Wu Y, Deng M, et al. 2019.Tetracycline antibiotics as PI3K inhibitors in the Nrf2-mediated regulation of antioxidative stress in zebrafish larvae. Chemosphere, 226, 696-703.

[36] Zhang Y, He D, Chang F, Dang C, Fu J. 2021.Combined Effects of Sulfamethoxazole and Erythromycin on a Freshwater Microalga, Raphidocelis subcapitata: Toxicity and Oxidative Stress. *Antibiotics,* 10(5), 576.

[37] Zhao XL, Li P, Zhang SQ, et al. 2021.Effects of environmental norfloxacin concentrations on the intestinal health and function of juvenile common carp and potential risk to humans. Environmental Pollution, 287, 117612.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson